



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**ESTUDO DA CONVERSÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE
BIOMETANO E CO₂ EM BIOHIDROGÊNIO E OUTROS PRODUTOS
COMBUSTÍVEIS**

Laís Bresciani

Lajeado, outubro de 2018

Laís Bresciani

**ESTUDO DA CONVERSÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE
BIOMETANO E CO₂ EM BIOHIDROGÊNIO E OUTROS PRODUTOS
COMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari UNIVATES, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento.

Orientadora: Prof. Dr. Simone Stülp

Lajeado, outubro de 2018

*Dedico essa dissertação a minha mãe Valdra,
pelos ensinamentos, pela dedicação e paciência,
pelo amor, amizade, apoio e compreensão em todas
as minhas decisões. Obrigada por caminhar junto
comigo e por acreditar em mim!*

AGRADECIMENTOS

A minha Mãe

Por todo amor, amizade, carinho, compreensão, por estar junto comigo em todos os momentos da minha vida. Por tudo o que fez e faz por mim, por ser meu apoio e minha inspiração.

Ao meu Pai

Por todo apoio, compreensão, carinho e amor.

A minha Orientadora, Simone

Pela orientação durante toda minha vida acadêmica, desde a iniciação científica, trabalho de conclusão de curso e agora no mestrado. Por compartilhar comigo o amor pela ciência e pela eletroquímica. Por ser tão presente, por todos os ensinamentos, todo incentivo, por todas as oportunidades durante esses anos, pela paciência nos momentos de angústia, por acreditar em mim e pela amizade. Muito obrigada.

A amiga Paula

Obrigada por estar sempre comigo, por ser meu apoio, minha melhor amiga, por compartilhar comigo cada conquista, cada lágrima, os momentos de angústia e os momentos de alegria. Por todo amor, carinho, compreensão, apoio, conselhos. Pelas noites de brigadeiro, pelas jantas e cervejas. Obrigada por ser assim, tão especial!

A mana Suzana

Obrigada por ser tão especial, por levar a vida com alegria e leveza e contagiar a todos que convivem contigo! Pelo amor, pela amizade, por estar comigo em todas as fases da minha vida, por ser tão incrível, do jeito que és.

A amiga e colega Jéssica

Pelo reencontro, pela troca diária, por compartilhar comigo o desenvolvimento desse trabalho e as mudanças pelas quais passei nesses últimos dois anos. Pela amizade, por todo amor, pelos chamas e plantinhas.

Aos meus amigos e colegas de curso

Em especial a Maíra, Ânderson e João

Obrigada por compartilharmos juntos os melhores e os piores momentos da graduação, os diversos trabalhos em grupos, as horas de estudo, pelas incontáveis noites de jantas e cervejas. Obrigada pela amizade construída, pelo carinho e amor. Levo vocês sempre comigo!

Aos professores da Univates

Em Especial ao Professor Marne, meu primeiro professor da graduação, que me mostrou o caminho da pesquisa por qual eu me apaixonei! Aos demais professores da graduação e da pós-graduação, obrigada por se dedicarem tanto ao compartilhar o conhecimento de vocês com nós, alunos.

Aos funcionários Martha, Vinicius e Letícia

Obrigada pelo auxílio nas minhas análises, pela troca de conhecimento, pelos cafés e pela amizade construída.

Aos membros da banca

Pelas contribuições com esse trabalho.

A CAPES

Pela bolsa de mestrado concedida.

E, por fim, a Deus

Por guiar meus caminhos e minhas escolhas e por colocar pessoas tão especiais em minha vida.

RESUMO

A produção de energia tornou-se uma grande preocupação mundial devido ao esgotamento dos combustíveis fósseis e aos problemas ambientais relacionados com as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, que estão alterando o equilíbrio natural do meio ambiente e causando diversas mudanças ambientais globais, cuja extensão ainda é incerta. Nesse contexto, a conversão de biometano e CO_2 em hidrogênio e outros produtos combustíveis através da fotoeletrocatalise tornou-se uma estratégia altamente promissora na busca por opções energéticas renováveis. Com isso, este trabalho descreve a síntese e caracterização de materiais semicondutores para aplicação na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano e CO_2 em hidrogênio e outros produtos combustíveis. Na primeira parte do trabalho, investigou-se a conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre um semicondutor nanoestruturado de Ti/TiO_2 . A caracterização morfológica do semicondutor demonstrou que, após a síntese houve a formação de nanotubos de TiO_2 na superfície do Ti, com diâmetro interno médio de 90,3 nm. A composição do semicondutor foi confirmada através da análise de espectroscopia de energia dispersiva, sendo que o peso por porcentagem de cada elemento foi de 58,8% de Ti e 41,2% de O₂. A adsorção do metano na superfície do Ti/TiO_2 foi confirmada através da análise de FTIR e esse resultado é de extrema relevância, uma vez que, após a excitação, os elétrons e lacunas da superfície do semicondutor podem interagir com as moléculas adsorvidas, resultando na sua redução e/ou oxidação. A fotoatividade do semicondutor para reações fotoeletrocatalíticas foi analisada através de ensaios de fotocorrente, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Através das análises eletroquímicas, pode-se observar que sob irradiação ultravioleta há uma maior separação dos pares e^-/h^+ fotogerados, o que comprova a fotoatividade dos nanotubos de Ti/TiO_2 enquanto catalisador para as reações fotoeletrocatalíticas. Após a caracterização, a atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor de Ti/TiO_2 nanoestruturado foi avaliada através de experimentos de conversão de biometano em hidrogênio, onde obteve-se uma produção de $4,42 \pm 0,079 \text{ mmol h}^{-1}$ de H_2 com o uso da fotoeletrocatalise. Na segunda parte do trabalho, realizou-se a modificação superficial do eletrodo de Ti/TiO_2 por deposição eletroquímica de óxido de cobre, em diferentes temperaturas (25°C e 65°C), e sua aplicação na conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 e biogás em produtos de interesse energético. As diferentes temperaturas de deposição de óxido de cobre resultaram na formação de

diferentes formas geométricas na superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ e em diferentes atividades fotoeletrocatalíticas. A conversão fotoeletrocatalítica em Na₂SO₄ 0,1 M com aplicação de -0,1V e irradiação UV resultou na formação de acetona, metanol e metano a partir de CO₂ e acetona, etanol e hidrogênio a partir de biogás, sendo que a produção de acetona foi maior para o semicondutor sintetizado a 65°C, enquanto que a produção de metanol e de etanol foi maior para o semicondutor a 25°C. Esses resultados indicam a maior atividade fotoeletrocatalítica para o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado a 65°C, pois sua utilização levou a formação de produtos que exigem um maior número de elétrons na reação. Esses resultados são extremamente relevantes, uma vez que contribuem na busca por opções energéticas viáveis, de baixo impacto ambiental e que garantam o fornecimento de energia.

Palavras-chave: Materiais semicondutores. Fotoeletrocatalise. Hidrogênio. Produtos combustíveis.

ABSTRACT

Energy production has become a major concern worldwide due to the depletion of fossil fuels and the environmental problems related to anthropogenic greenhouse gas emissions, which are altering the natural balance of the environment and causing several global environmental changes, the extent of which it is still uncertain. In this context, the conversion of biomethane and CO₂ into hydrogen and other fuel products through photoelectrocatalysis has become a highly promising strategy in the search for renewable energy options. Thus, this work describes the synthesis and characterization of semiconductor materials for application in electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of biomethane and CO₂ to hydrogen and other combustible products. In the first part of the work, we investigated the electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of biomethane to hydrogen on a nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor. The morphological characterization of the semiconductor showed that, after synthesis, TiO₂ nanotubes were formed on the Ti surface, with an average internal diameter of 90.3 nm. The composition of the semiconductor was confirmed by dispersive energy spectroscopy analysis, and the weight by percentage of each element was 58.8% Ti and 41.2% O₂. Methane adsorption on the Ti/TiO₂ surface was confirmed by FTIR analysis and this result is extremely relevant since, after excitation, semiconductor surface electrons and gaps can interact with the adsorbed molecules, resulting in its reduction and / or oxidation. Semiconductor photoactivity for photoelectrocatalytic reactions was analyzed by photocurrent, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy assays. Through the electrochemical analysis, it can be observed that under ultraviolet irradiation there is a greater separation of the photogenerated e⁻/h⁺ pairs, which proves the photoactivity of Ti/TiO₂ nanotubes as a catalyst for photoelectrocatalytic reactions. After characterization, the photoelectrocatalytic activity of the nanostructured Ti/TiO₂ semiconductor was evaluated through experiments of conversion of biomethane to hydrogen, which yielded 4.42 ± 0.079 mmol h⁻¹ H₂ using photoelectrocatalysis. In the second part of the work, the surface modification of the Ti/TiO₂ electrode was performed by electrochemical deposition of copper oxide at different temperatures (25°C and 65°C), and its application in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ and biogas into products of energy interest. The different deposition temperatures of copper oxide resulted in the formation of different geometric forms on the surface of Ti/TiO₂ nanotubes and different photoelectrocatalytic activities. The photoelectrocatalytic conversion to 0.1 M Na₂SO₄ with application of -0.1V and UV

irradiation resulted in the formation of acetone, methanol and methane from CO₂ and acetone, ethanol and hydrogen from biogas, being that acetone production was higher for semiconductor synthesized at 65°C, while methanol and ethanol production was higher for semiconductor at 25°C. These results indicate the greater photoelectrocatalytic activity for the Ti/TiO₂/copper oxide semiconductor synthesized at 65°C, as their use led to the formation of products that require a higher number of electrons in the reaction. These results are extremely relevant as they contribute to the search for viable energy options with low environmental impact and that guarantee the supply of energy.

Key-Words: Semiconductor materials. Photoelectrocatalysis. Hydrogen. Combustible products.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de produção de hidrogênio	26
Figura 2 – Esquema representativo do processo de eletrocatalise	28
Figura 3 – Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor	31
Figura 4 – Esquema representativo do processo fotoeletrocatalítico para um semicondutor tipo <i>n</i>	35
Figura 5 – Representação esquemática da junção de semicondutores tipo <i>p-n</i>	40
Figura 6 – Esquema representativo da célula eletroquímica utilizada na síntese do Ti/TiO ₂ onde: (A) placa de titânio, (B) placa de platina, (C) fonte de alimentação utilizada para aplicação do potencial e (D) solução eletrolítica.....	48
Figura 7 – Esquema do reator utilizado nos experimentos de conversão de biometano em hidrogênio: (A) entrada e (B) saída de gás, (C) manômetro, (D) janela de quartzo para irradiação UV-Vis, (E) eletrodo de trabalho e (F) contra eletrodo	51
Figura 8 – Esquema do reator aberto utilizado nos experimentos de redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ e biogás: (A) eletrodo de trabalho, (B) eletrodo de referência, (C) contra eletrodo, (D) lâmpada de mercúrio inserida em um tubo de quartzo, (E) solução eletrolítica e (F) borbulhamento de gás.....	53
Figura 9 – Morfologia superficial A) da placa de Ti e B) do semicondutor de Ti/TiO ₂ após o processo de oxidação anódica seguida de calcinação em mufla, aumento de 50.000 vezes.....	56
Figura 10 – Composição do semicondutor de Ti/TiO ₂ nanoestruturado.....	58

Figura 11 – FTIR-ATR para o semicondutor de Ti/TiO ₂ na ausência e presença de metano	58
Figura 12 – Curvas de fotocorrente <i>versus</i> potencial em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 M para o semicondutor de Ti/TiO ₂ nanoestruturado — sem irradiação UV-Vis, — com irradiação UV-Vis de 125 W e — com irradiação UV-Vis de 250 W.....	61
Figura 13 – Propriedades eletrônicas do semicondutor de Ti/TiO ₂ nanoestruturado em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 M a +0,1 V sem e com irradiação UV-Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de — 125 W e — 250 W	62
Figura 14 – Propriedades eletrônicas do semicondutor de Ti/TiO ₂ nanoestruturado em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 M a +0,1 V sem e com irradiação UV-Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de (A) 125 W e (B) 250 W na presença e ausência de CH ₄	63
Figura 15 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Ti/TiO ₂ nanoestruturado ▲ sem irradiação UV-Vis, ● com irradiação UV-Vis de 125 W e ■ com irradiação UV-Vis de 250 W e	64
Figura 16 – Produção de hidrogênio através da conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na ₂ SO ₄ com a aplicação de, respectivamente, -0,1V, 125 W e -0,1V + 125 W.....	66
Figura 17 – Comparação dos diferentes parâmetros estudados na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio	67
Figura 18 – (a) Morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO ₂ -NTS, aumento de 50.000 vezes (b) morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 25°C, aumento de 30.000 vezes e (c) morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 65°C, aumento de 20.000 vezes	70
Figura 19 – FTIR-ATR para os semicondutores de Ti/TiO ₂ modificado com óxido de cobre	71
Figura 20 – (A) Morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 25°C e (B) Morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 65°C	72
Figura 21 – Curvas de fotocorrente <i>versus</i> potencial em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 M para o semicondutor de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 65°C, condições (A) — escuro, — claro, — escuro com CO ₂ e — claro com CO ₂ e (B) — escuro, — claro, — escuro com biogás e — claro com biogás, v = 0,01 V s ⁻¹	73

Figura 22 – Propriedades eletrônicas dos semicondutores de — Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 25°C e — Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizado à 65°C em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 M a - 0,1 V sem e com irradiação UV-Vis	74
Figura 23 – Produção de acetona e metanol após 2h de redução fotoeletrocatalítica de CO ₂	75
Figura 24 – Produção de metano após 2h de redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ ...	77
Figura 25 – Produção de acetona e etanol após 2h de redução fotoeletrocatalítica do biogás.....	79
Figura 26 – Produção de hidrogênio após 2h de redução fotoeletrocatalítica do biogás	80
Figura 27 – Ilustração esquemática das reações fotoeletrocatalíticas de conversão de biometano, CO ₂ e biogás em produtos combustíveis sobre os semicondutores de Ti/TiO ₂ e Ti/TiO ₂ modificados com óxido de cobre a 25°C e 65°C	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Frequências de absorção de infravermelho e atribuições vibracionais experimentais do Ti/TiO ₂ nanoestruturado.....	60
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação do calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis	25
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

A-TCD	Detector de Condutividade Térmica
ATR	Refletância Total Atenuada
BC	Banda de condução
B-FDP	Detector Fotométrico de Chama
BV	Banda de valência
DRIFTS	Espectroscopia por Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
e^-/h^+	Elétrons/Lacunas
EC	Eletrocatalise
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FC	Fotocatalise Heterogênea
FEC	Fotoeletrocatalise
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
$h\nu$	Irradiação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV/Vis	Ultravioleta e Visível
RVM	Reforma a Vapor do Metano
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivos.....	20
1.1.1 Objetivo Geral.....	20
1.1.2 Objetivos Específicos.....	21
 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 22
2.1 Contextualização da problemática ambiental.....	22
2.2 Hidrogênio.....	24
2.3 Eletrocatalise.....	27
2.4 Fotocatalise Heterogênea.....	30
2.5 Fotoeletrocatalise.....	34
2.6 Semicondutores a base de TiO₂.....	38
2.7 Biometano – Fonte renovável para produção de hidrogênio.....	41
2.8 Conversão de metano e CO₂ em combustíveis de valor agregado.....	43
 3 METODOLOGIA.....	 47
3.1 Síntese do semicondutor de Ti/TiO₂.....	47
3.2 Modificação do Ti/TiO₂ com óxido de cobre.....	48
3.3 Caracterização do semicondutor de Ti/TiO₂.....	49
3.4 Conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio.....	50
3.4.1 Identificação e quantificação de hidrogênio.....	52

3.5 Conversão fotoeletrocatalítica de CO ₂ e biogás sobre semicondutores de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre.....	52
3.5.1 Análise dos produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica do CO ₂ e biogás.....	54
3.6 Análise dos dados.....	54
 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 55
4.1 Conversão de biometano em hidrogênio.....	55
4.1.1 Caracterização morfológica do Ti/TiO ₂	55
4.1.2 Espectroscopia de infravermelho.....	58
4.1.3 Caracterização eletroquímica do Ti/TiO ₂	60
4.1.4 Conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO ₂	65
4.2 Redução fotoeletrocatalítica de CO ₂ e biogás sobre eletrodos de Ti/TiO ₂ modificados com óxido de cobre.....	69
4.2.1 Caracterização morfológica do Ti/TiO ₂ modificado com óxido de cobre à 25°C e 65°C.....	69
4.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Ti/TiO ₂ /óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C.....	72
4.2.3 Conversão fotoeletrocatalítica de CO ₂ e biogás.....	75
 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 82
 6 CONCLUSÃO.....	 84
 REFERÊNCIAS.....	 87

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética mundial tem aumentado continuamente em função do desenvolvimento humano e industrial e do crescimento da economia mundial e está relacionada principalmente com a utilização dos combustíveis fósseis para a geração de energia (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007). A utilização desses recursos naturais (petróleo, carvão e gás natural) representa 79,5% da matriz energética mundial (REN21, 2018) e sua combustão, em ritmo cada vez maior, está alterando o balanço energético natural e causando mudanças ambientais globais adversas, relacionadas principalmente com o aquecimento global causado pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (IPCC, 2014; YILDIZ, 2018).

Com isso, as tecnologias de energias renováveis oferecem alternativas limpas para superar a dependência dos combustíveis fósseis e reduzir a emissão de gases de efeito estufa (KÅBERGER, 2018). Dentre as opções de energias renováveis, o hidrogênio é um dos combustíveis mais promissores, pois é altamente energético, eficiente e sua combustão não gera poluentes, apenas água (DIMITRIOU; TSUJIMURA, 2017). Além disso, o hidrogênio tem o maior conteúdo energético por unidade de massa do que qualquer outro combustível e sua combustão libera uma quantidade de energia maior do que o calor liberado na combustão de hidrocarbonetos (LORA; VENTURINI, 2012b; AMOROSO DA SILVA, 2016; BAYKARA, 2018).

No entanto, o hidrogênio não está disponível como um combustível primário e sim combinado com outros elementos, tais como oxigênio, nitrogênio e carbono e, portanto, para ser utilizado como fonte de energia, precisa ser extraído desses compostos (AMOROSO DA SILVA, 2016). Atualmente, os combustíveis fósseis são as principais fontes de produção de hidrogênio comercial (BAYKARA, 2018), sendo

obtido principalmente a partir da reforma a vapor do metano, derivado do gás natural. Além da dependência de recursos naturais, esses processos têm como subproduto a liberação de quantidades significativas de CO₂, principal responsável pelo efeito estufa (ACAR; DINCER, 2018).

Com isso, pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de desenvolver técnicas e materiais para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis sem que ocorra a geração de grandes quantidades de subprodutos poluentes (DINCER, 2012; SHERIF et al., 2014; BAYKARA, 2018). O metano, constituinte do gás natural, é a principal matéria prima para a produção de hidrogênio e pode ser obtido a partir da purificação do biogás, fonte renovável de energia gerada pela digestão anaeróbica de resíduos orgânicos (LORA; VENTURI, 2012a).

Combustível resultante da purificação do biogás, processo que remove o CO₂ e demais gases, o biometano deve conter no mínimo 96,5% de metano em sua composição e pode ser utilizado como alternativa ao gás natural (ANP, 2017). Além disso, devido à maior relação H/C (CHIN; RESASCO, 1999) presente em uma molécula do metano, o biometano pode ser utilizado para a produção de hidrogênio e de outros combustíveis de interesse energético, tal como álcoois (XIE et al., 2018). Esses compostos estão recebendo grande atenção da comunidade científica pois podem ser usados para intensificar o mercado de energia renovável e contribuir para a redução da dependência do petróleo, minimizando assim as emissões de gases poluentes (PICKETT et al., 2008).

Paralelo a isso, há ainda a preocupação com o CO₂ liberado na produção de energia proveniente do uso de combustíveis fósseis. De maneira geral, a queima dos combustíveis fósseis libera quantidades significativas de CO₂ que os processos naturais não conseguem absorver e que causam diversos impactos ambientais (DINCER et al., 2010; IPCC, 2014; YILDIZ, 2018). Com isso, a conversão de CO₂ em produtos combustíveis de valor agregado ou em substâncias químicas de interesse industrial tornou-se uma das alternativas mais promissoras na busca por energias renováveis com o objetivo de minimizar as mudanças ambientais causadas pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (SPINNER; VEGA; MUSTAIN, 2012; GOEPPERT et al., 2014).

Além disso, uma possível aplicação da redução do CO₂ em produtos combustíveis está no enriquecimento energético do biogás, que consiste em converter o CO₂ presente na mistura gasosa em produtos combustíveis de valor agregado, tais como metano e álcoois, resultando no aumento da eficiência energética do biogás e reduzindo as emissões de CO₂ na atmosfera (GATTRELL; GUPTA; CO, 2007).

Com base nisso, métodos eletrocatalíticos, fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos estão sendo utilizados para a produção de hidrogênio e outros produtos combustíveis a partir de fontes renováveis com o intuito de reduzir a demanda de grandes quantidades energéticas e minimizar a geração de subprodutos indesejados (GONZALEZ, 2000; LU et al., 2014; WU et al., 2015; KOCA; OZKAYA; AKYUZ, 2016; AYODELE et al., 2018; ŁUKAJTIS et al., 2018; YOU; HAN; SUN, 2018; XIE et al., 2018; HORI et al., 2019). Esses métodos consistem de semicondutores, caracterizados por bandas de valência e bandas de condução, que quando ativados, os elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor o *band gap* de energia do semicondutor e são conduzidos até a banda de condução, com geração de elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺) na superfície do material. Após a ativação, ocorrem reações de oxidação e redução na superfície do semicondutor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; LIANOS, 2017).

A ativação do semicondutor através das técnicas de eletrocatalise e fotocatalise ocorrem, respectivamente, através da ação de um potencial elétrico e de irradiação ultravioleta e visível (UV/Vis) e no processo fotoeletrocatalítico a ativação ocorre através da junção do método eletroquímico com o método fotocatalítico (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; LIANOS, 2017). Nesse processo, a aplicação de um potencial externo e irradiação acelera as reações catalíticas pois minimiza a recombinação dos pares e⁻/h⁺ fotogerados e aumenta a taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

Para tornar os métodos mais eficientes, os materiais semicondutores utilizados devem apresentar propriedades desejáveis, tais como, alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada para as reações de redução e de oxidação (SHEN et al., 2018). Com isso, o semicondutor mais utilizado nos processos catalíticos é o TiO₂ em função de características, tais como, baixo custo, estabilidade química, insolubilidade em água, não é tóxico e apresenta níveis adequados de energia de *band gap* para as

reações de redução e oxidação (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; CHEN; MAO, 2007; CHEN et al., 2010).

No entanto, várias modificações foram propostas na superfície e / ou estrutura do TiO_2 com o objetivo de aumentar a eficiência fotocatalítica do presente semicondutor. Dentre as diversas opções, há na literatura relatos da utilização do óxido de cobre como um bom material para a formação de álcoois (GHADIMKHANI et al., 2013; BRITO, et al., 2014; BRITO et al., 2015) por ser um semicondutor tipo *p* com *bandgap* de $E_g = 1,7 - 2,1$ eV e por ter energia da banda de valência apropriada para a redução do CO_2 (IN; VAUGHN II; SCHAAK, 2012; KIM et al., 2017). Apesar disso, o óxido de cobre não apresenta boa estabilidade nos processos fotocatalíticos e, por isso, sua combinação com TiO_2 tem sido relatada (QIN et al., 2011; SLAMET et al., 2005; SLAMET et al. 2009; YUAN et al., 2012). Além disso, a combinação de óxido de cobre com TiO_2 proporciona um aumento potencial na eficiência fotocatalítica, especialmente quando a luz visível é utilizada (RAZALI; YUSOFF, 2018).

Sendo assim, neste trabalho busca-se por novas alternativas para a produção de hidrogênio e outros produtos combustíveis a partir da conversão do biometano e redução do CO_2 e do biogás através da eletrocatalise, fotocatalise e da fotoeletrocatalise sobre semicondutores nanoestruturados de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ visando o incremento energético das matrizes biometano/biogás.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar materiais semicondutores para aplicação na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e outros produtos combustíveis a partir da redução do CO_2 e do biogás.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar semicondutores nanoestruturados de Ti/TiO₂ por meio de oxidação anódica em uma placa de titânio, e Ti/TiO₂/óxido de cobre por meio de deposição eletroquímica de filmes de óxido em diferentes temperaturas;
- Aplicar os semicondutores sintetizados na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e na redução fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás em produtos combustíveis de valor agregado;
- Identificar e quantificar hidrogênio e outros produtos combustíveis obtidos partir da conversão do biometano e da redução do CO₂ e biogás através de cromatografia gasosa;
- Determinar a melhor condição experimental, em termos de quantidade de geração de hidrogênio e outros produtos combustíveis, a partir da conversão de biometano e redução do CO₂ e biogás através das técnicas de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise;
- Comparar os resultados obtidos para determinar, dentre as técnicas, qual é mais eficiente em termos de quantidades de geração de hidrogênio e outros produtos combustíveis a partir da conversão de biometano e biogás.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será abordado a fundamentação teórica sobre os principais temas relacionados com a pesquisa, que servirá de embasamento para o desenvolvimento do trabalho. Neste sentido, serão abordados aspectos sobre a contextualização da problemática ambiental, relacionada com a utilização de energia proveniente principalmente da utilização dos combustíveis fósseis, e a importância do hidrogênio e de outros combustíveis como fonte de energia renovável e limpa. Além disso, será apresentado o conceito e aplicação de técnicas que estão sendo estudadas para a produção de hidrogênio e de outros combustíveis e que serão utilizadas no trabalho, os materiais semicondutores que serão desenvolvidos e os aspectos teóricos sobre o biometano, uma fonte renovável para a produção de hidrogênio e de outros combustíveis.

2.1 Contextualização da problemática ambiental

A utilização de energia, proveniente principalmente do uso de combustíveis fósseis, está diretamente associada ao desenvolvimento humano e industrial (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007). Esses recursos naturais foram considerados abundantes durante décadas, mas hoje sabe-se que essas fontes de energia, além de não renováveis, são limitadas. Além disso, a utilização de combustíveis fósseis para geração de energia causa impactos ambientais consideráveis em toda a sua cadeia de desenvolvimento, desde a exploração dos recursos, o processamento até a utilização final para diversas finalidades (USE, 2010).

A queima dos combustíveis fósseis libera quantidades significativas de emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (CO₂), que os processos naturais não conseguem absorver. O excesso desses gases causa impactos ambientais globais adversos e estão relacionados principalmente com o aquecimento global, em função do aumento da absorção da radiação terrestre (DINCER et al., 2010; IPCC, 2014; YILDIZ, 2018). Com isso, os desafios atuais estão voltados para a busca de fontes de energia que garantam o fornecimento e reduzam as emissões crescentes de gases do efeito estufa (RIIS et al., 2006; KÅBERGER, 2018).

O relatório publicado pela Agência Internacional de Energia “*World Energy Outlook 2018 – The gold standard of energy analysis*” prevê um aumento da demanda energética mundial de mais de 25% até 2040 com aumento do consumo de petróleo devido à maior demanda de petroquímicos, caminhões e aviação (IEA, 2018). Como consequência, estima-se que as emissões globais de CO₂ relacionadas à energia aumentarão de 32,3 bilhões de toneladas em 2012 para 43,2 bilhões de toneladas em 2040 (EIA, 2016).

Com base nisso, espera-se por um agravamento dos impactos causados pelo uso dos combustíveis fósseis no ambiente e também pela escassez desses recursos se fontes de energia renováveis não forem utilizadas (DINCER et al., 2010). Assim, a produção e utilização de energias alternativas tornam-se um dos maiores desafios da atualidade devido ao esgotamento dos recursos naturais e aos impactos ambientais provenientes do uso de combustíveis fósseis (KÅBERGER, 2018).

Neste contexto, a produção de hidrogênio a partir de matérias primas renováveis como fonte de energia tem recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua capacidade de armazenamento de energia de maneira limpa e segura (ARMAROLI; BALZANI, 2011). Além disso, o hidrogênio é um combustível altamente energético, eficiente, renovável e o único produto de sua combustão é a água (DIMITRIOU; TSUJIMURA, 2017).

Assim, os sistemas de energia de hidrogênio baseados em energia renovável têm o potencial de atender às necessidades energéticas sem as consequências negativas ao meio ambiente que estão associados ao nosso sistema energético atual,

dominado por combustíveis fósseis (ACAR; DINCER, 2019). Diante disso, o hidrogênio tornou-se uma das tecnologias de energias renováveis mais promissoras na busca por energias alternativas para os combustíveis fósseis (ARMAROLI; BALZANI, 2011).

Além do hidrogênio, outros produtos combustíveis de interesse energético e industrial podem ser obtidos a partir de matérias primas renováveis, tais como biogás e biometano (GATTRELL; GUPTA; CO, 2007; XIE et al., 2018). A conversão biogás, composto basicamente por CH_4 e CO_2 , pode levar a formação de uma variedade de compostos, tais como metano, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos (PICKETT et al., 2008) e a conversão do biometano pode levar a formação de metanol, formaldeído, ácido fórmico, monóxido e dióxido de carbono, etano e etileno (XIE et al., 2018).

Nesse contexto, a redução de CO_2 em compostos combustíveis e a conversão de biometano em hidrogênio e outros compostos combustíveis e de interesse industrial estão recebendo grande atenção nos últimos anos pois podem ser utilizados como fontes de energias renováveis como alternativa aos combustíveis fósseis, reduzindo assim as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa ao ambiente (PICKETT et al., 2008; SPINNER; VEGA; MUSTAIN, 2012; GOEPPERT et al., 2014).

2.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, constituindo aproximadamente 75% de toda a matéria. É um átomo simples e leve, formado por apenas um próton e um elétron, e, em condições normais na superfície terrestre, encontra-se em pequena quantidade na forma gasosa compondo o gás H_2 , sendo este incolor, inodoro, insípido e não tóxico (ARMAROLI; BALZANI, 2011; LORA; VENTURINI, 2012b; AMOROSO DA SILVA, 2016; BAYKARA, 2018).

São muito diversas as aplicações potenciais do hidrogênio. Da indústria ao setor de transportes, o hidrogênio pode atender a uma ampla gama de necessidades, sendo indispensável como insumo químico em uma variedade de processos. As principais aplicações do hidrogênio são nas indústrias de refino, na produção de amônia para fertilizantes, produção de metanol, metalurgia, indústria de vidro, indústria de semicondutores e indústria de alimentos (MANSILLA et al., 2018).

Como combustível, o hidrogênio tem o maior conteúdo energético por unidade de massa em comparação com qualquer outro, tais como metano, gasolina e diesel. A combustão de uma unidade de massa de hidrogênio libera uma quantidade de energia de aproximadamente 2,5 vezes o calor liberado na combustão de hidrocarbonetos (Tabela 1) e, por isso, o hidrogênio é considerado um combustível altamente eficiente (LORA; VENTURINI, 2012b). Além disso, como pode ser observado na Equação 1, o único subproduto da sua combustão é a água (AMOROSO DA SILVA, 2016).

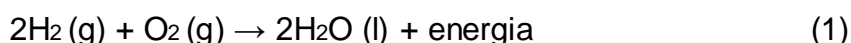


Tabela 1 – Comparação do calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis

Combustível	Calor liberado* (kJ g⁻¹)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Gasolina	40,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

*Indica o máximo de calor que pode ser liberado por um determinado combustível
Fonte: Amoroso da Silva (2016).

Devido ao alto poder calorífico e ao fato de ser considerado como combustível limpo por não emitir gases de efeito estufa, o hidrogênio tornou-se uma das alternativas energéticas renováveis mais promissoras com o objetivo de descentralizar a produção de energia proveniente dos combustíveis fósseis. Pode ser utilizado em sistemas energéticos de alta eficiência, incluindo células de combustível e motores de combustão interna, tanto para o transporte de veículos como para geração de calor e energia elétrica (ORTIZ; ZARAGOZA; COLLINS-MARTÍNEZ, 2016).

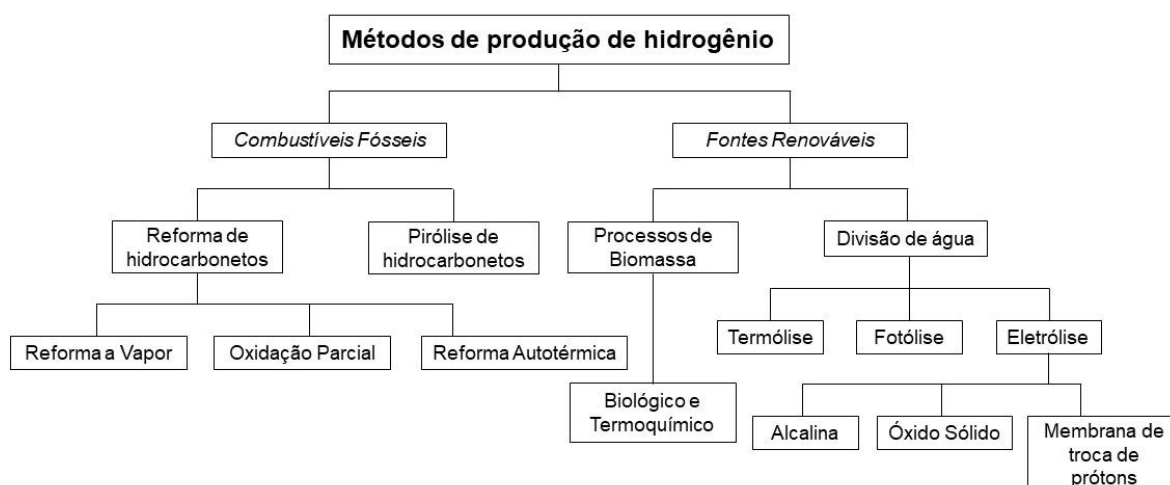
Além disso, o hidrogênio é um portador de energia versátil, limpo e seguro e pode ser armazenado e transportado nos estados líquido ou gasoso com alta densidade energética para aplicações a longo prazo (IEA, 2015). Com isso, estima-se que o hidrogênio poderá atender cerca de 18% da demanda final de energia e reduzir aproximadamente 6 Gt de emissões de CO₂ anualmente (UYAR; BEŞİKCI, 2017),

além de movimentar mais de 400 milhões de carros, 15 a 20 milhões de caminhões e cerca de 5 milhões de ônibus em 2050, o que representa cerca de 20 a 25% do setor de transporte (MOSTAFAEIPOUR et al., 2016).

No entanto, o hidrogênio não é encontrado em sua forma elementar, mas sim combinado com outros elementos, tais como oxigênio, nitrogênio e carbono. Com isso, para fins de utilização energética, o hidrogênio precisa ser inicialmente extraído desses compostos para ser utilizado na sua forma elementar, sendo considerado como uma fonte secundária de energia (AMOROSO DA SILVA, 2016).

Atualmente, existem diferentes métodos para produção de hidrogênio a partir de diferentes fontes, tais como dos combustíveis fósseis, como o gás natural, o petróleo e o carvão mineral, bem como de fontes renováveis, como a água e a biomassa. Além disso, há diversas tecnologias de produção, como processos químicos, eletrolíticos e termoquímicos e estão apresentados na Figura 1. A escolha da fonte e da tecnologia para produzir hidrogênio estão fortemente ligadas a parâmetros como custos de combustível e impactos ambientais e sociais (ORTIZ; ZARAGOZA; COLLINS-MARTÍNEZ, 2016).

Figura 1 – Processos de produção de hidrogênio



Fonte: Da autora, adaptado de Kumar e Himabindu (2019).

No entanto, 96% do hidrogênio produzido no mundo é proveniente de combustíveis fósseis, sendo obtido principalmente a partir da reforma a vapor do metano (RVM) oriundo do gás natural, em função de sua tecnologia ser muito utilizada em indústrias, seguido da reforma do petróleo e da gaseificação do carvão. Além da

dependência dos combustíveis fósseis, esses processos têm como subproduto a liberação de quantidades significativas de CO₂, que dependem do teor de hidrogênio produzido e da fonte utilizada. Além disso, são processos endotérmicos, necessitam de grandes quantidades energéticas, que geralmente provém de fontes não renováveis (LORA; VENTURINI, 2012b).

Com isso, novos processos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de descentralizar a produção de hidrogênio proveniente dos combustíveis fósseis e de reduzir as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa na atmosfera. Um dos processos desenvolvidos que já está sendo utilizado é a eletrólise da água que representa 3,9% da produção mundial de hidrogênio (ACAR; DINCER, 2018). Esse processo consiste na dissociação da água em hidrogênio e oxigênio através da aplicação de energia elétrica, ou seja, a eletrólise da água consiste na conversão de energia elétrica em energia química (LORA; VENTURINI, 2012b; ACAR; DINCER, 2018).

No entanto, em comparação com os outros processos de produção de hidrogênio, a eletrólise é uma tecnologia que demanda grandes quantidades de energia e faz uso de catalisadores de alto custo, o que torna o processo inviável (KALAMARAS; EFSTATHIOU, 2013). Neste contexto, estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver materiais e técnicas para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, que não demandem de grandes quantidades energéticas e sem que ocorra a geração de subprodutos poluentes (ACAR; DINCER, 2018).

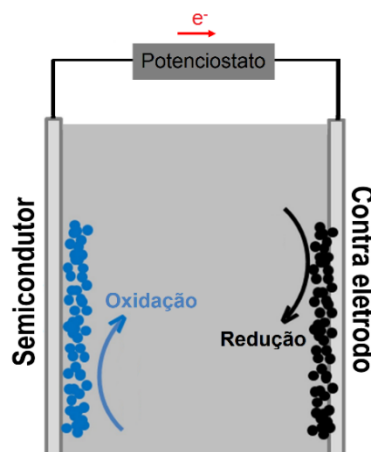
Com isso, métodos eletroquímicos e fotocatalíticos estão sendo objetos de estudos para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis (GONZALEZ, 2000; NI et al., 2007; WU et al., 2015; CARAVACA et al., 2016; DING et al., 2016; GUARALDO et al., 2016; KOCA; OZKAYA; AKYUZ, 2016; RIPKEN et al., 2017; WANG et al., 2017b; JI et al., 2018; ŁUKAJTIS et al., 2018; YUAN et al., 2018).

2.3 Eletrocatalise

A eletrocatalise (EC) é uma técnica eletroquímica que consiste de um semicondutor, caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, que sob ação de um potencial recebe energia suficiente para que o elétron passe da banda de

valência para a banda de condução, com geração de elétrons e lacunas na superfície do material (GONZALEZ, 2000). Os elétrons são conduzidos até o contra eletrodo, onde ocorrem as reações de redução e no semiconductor as lacunas geradas são consumidas por reações de oxidação, como pode ser observado na Figura 2 (LIANOS, 2017).

Figura 2 – Esquema representativo do processo de eletrocatalise



Fonte: Da autora, adaptado de Lianos (2017, p. 236).

A principal aplicação da EC para a produção de hidrogênio se dá basicamente pela dissociação da água em hidrogênio e oxigênio através da aplicação de um potencial sobre um semiconductor. Esse processo consiste na eletrólise da água, que converte energia elétrica em energia química, ou seja, utiliza-se eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio, sem geração de produtos secundários prejudiciais ou poluentes (CHISHOLM; CRONIN, 2016).

A energia necessária para que ocorra a dissociação eletrolítica da água é fornecida através da diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo de uma célula eletroquímica (CHISHOLM; CRONIN, 2016). Sob condições padrão, teoricamente, o potencial externo aplicado na eletrólise deve ser de 1,23 V. No entanto, na prática, um potencial muito maior é necessário para a divisão da água em função das altas energias de ativação necessárias para a formação de intermediários de reação na superfície do eletrodo (DING et al., 2016).

Com isso, uma das maiores desvantagens do processo de eletrólise da água para a produção de hidrogênio é o alto consumo de energia necessário para que a reação ocorra (DING et al., 2016). Além disso, o alto custo dos catalisadores utilizados

é outra desvantagem que torna o processo pouco aplicável. A platina e outros metais nobres ou ligas são os melhores catalisadores para a reação de evolução de hidrogênio, no entanto, o alto custo e escassez desses catalisadores limitam muito sua implantação em larga escala para competir com os combustíveis fósseis (FABER; JIN, 2014).

Nesse contexto, para reduzir o consumo de energia, diminuir o potencial da reação de evolução de hidrogênio, tornar o processo sustentável e economicamente viável, o desenvolvimento de semicondutores compostos exclusivamente de elementos abundantes, de baixo custo e eficientes e a utilização de energias renováveis se tornam altamente promissores (GONZALEZ, 2000; FABER; JIN, 2014; DING et al., 2016; KOCA; OZKAYA; AKYUZ, 2016; JI et al., 2018).

Com isso, os estudos eletrocatalíticos para a produção de hidrogênios dos últimos anos estão voltados para o desenvolvimento de semicondutores que sejam eficientes, de baixo custo e apropriados para as reações de evolução de hidrogênio (ZHANG et al., 2016; CHHETRI; SULTAN; RAO, 2017; HU et al., 2017; HUNG; SU, 2017; LIU et al., 2017; ZHANG et al., 2017; GANCI et al., 2018; JIANG et al., 2018). Os sulfetos metálicos são candidatos promissores para as reações de evolução de hidrogênio pela eletrólise da água devido ao baixo custo e facilidade de preparação (SAHA; RAGHAVACHARI, 2013; XIAO et al., 2015; CHEN et al., 2016a; DAI et al., 2016; GAO; SUN; DU, 2016; JIANG et al., 2016; LIN et al., 2016; RANAWEERA et al., 2016).

Dentre eles, o sulfeto de molibdênio tem sido explorado como uma alternativa promissora para as reações de evolução de hidrogênio, em meio ácido, devido à sua alta atividade catalítica, baixo custo, abundância terrestre e boa estabilidade (DING et al., 2016; ZHANG et al., 2016). No entanto, o MoS_2 não apresenta alta atividade catalítica em meio alcalino e, com isso, para melhorar a lenta cinética para as reações de evolução de hidrogênio de eletrocatalisadores de MoS_2 , modificações na sua superfície estão sendo relatadas (ZHOU et al., 2014; GUO et al., 2015; LI et al., 2015; ZHANG et al., 2015; YANG et al., 2016a; ZHANG et al., 2016).

Além disso, a utilização de selenetos metálicos como uma alternativa aos sulfetos para as reações de evolução de hidrogênio tornou-se uma alternativa pois,

em geral, os selenetos apresentam maior atividade eletrocatalítica em comparação com o sulfeto correspondente (GONG et al., 2015; EFTEKHARI, 2017a; EFTEKHARI, 2017b). Dentre eles, os eletrocatalisadores mais estudados para as reações de evolução de hidrogênio são os MoSe_2 e WSe_2 (WANG et al., 2013a; AMBROSI; SOFER; PUMERA, 2015; GHOLAMVAND et al., 2016; LEI; XU; WU, 2016; WANG et al., 2017a)

Além dos mencionados, outros eletrocatalisadores estão sendo considerados como potenciais candidatos para as reações de evolução de hidrogênio, tais como, fosforetos metálicos, que apresentam alta atividade eletrocatalítica (CALLEJAS et al., 2016), nitretos metálicos, devido à alta estabilidade eletroquímica e alta atividade catalítica (HAM; LEE, 2009; KUTTIYEL et al., 2014; MOROZAN et al., 2015; SHI et al., 2015), carbonetos metálicos, que apresentam alta atividade catalítica, semelhante à da platina (LEVY; BOUDART, 1973), dentre outros.

Apesar disso, o alto consumo de energia necessário torna o processo pouco aplicável e, por isso, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, principalmente com a utilização de luz solar como fonte de irradiação, como um método alternativo a eletrocatalise para a produção de hidrogênio.

2.4 Fotocatálise Heterogênea

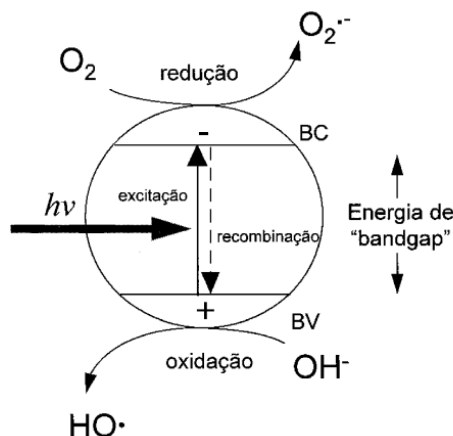
A utilização da fotocatalise heterogênea (FC) foi relatada pela primeira vez por Kato e Masuo (1964), que descreveram a oxidação fotocatalítica da tetralina utilizando como semicondutor TiO_2 . Um ano depois, McLintock e Ritchie (1965) descreveram a oxidação fotocatalítica de etileno e propileno na presença de oxigênio adsorvido sobre TiO_2 . Mas foi em 1972 que a fotocatalise heterogênea recebeu maior atenção (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Fujishima e Honda (1972) desenvolveram o trabalho considerado mais importante da época no campo da fotocatalise. Os autores relataram pela primeira vez a oxidação da água através da irradiação de TiO_2 em suspensão em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir disso, diversas pesquisas foram desenvolvidas para entender o princípio da técnica (CHILDS; OLLIS, 1980;

FOX; DULAY, 1993; MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; NICK, 1995; MILLS; HUNTE, 1997).

De modo geral, a fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um material semiconductor por fótons, suficientemente energéticos, que permitem a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução criando lacunas carregadas positivamente na banda de valência. Após a fotoativação, ocorrem reações de oxidação e redução na superfície do semiconductor. A Figura 3 apresenta um esquema representativo do processo de fotoativação de um semiconductor. Quando irradiados, os elétrons da banda de valência (BV) recebem energia suficiente para transpor o *band gap* de energia do semiconductor e são transferidos para a banca de condução (BC), criando lacunas positivas na BV. Os elétrons são então consumidos por reações de redução e as lacunas por reações de oxidação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 3 – Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semiconductor



Fonte: Nogueira e Jardim (1998, p. 70).

O processo fotocatalítico ocorre em quatro etapas principais: (1) captação da luz, (2) excitação das cargas, (3) separação e transferência de cargas e (4) reações catalíticas de superfície. O processo de fotocatalise inicia com a irradiação de luz com energia maior ou igual ao *band gap* do semiconductor. Sob irradiação por fótons, há a excitação dos pares de e^-/h^+ que são posteriormente separados. Os elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, deixando lacunas no BV. Após, reações de redução e de oxidação ocorrem na superfície do semiconductor,

sendo que os elétrons são consumidos por reações de redução e as lacunas por reações de oxidação (FAJRINA; TAHIR, 2019).

Desde os primeiros relatos, várias abordagens e fotocatalisadores estão sendo aplicados para a produção fotocatalítica de hidrogênio, catalisada principalmente por luz solar, a fim de tornar o processo sustentável. A principal matéria prima renovável que está sendo utilizada em estudos de produção fotocatalítica de hidrogênio é a água e o processo consiste na dissociação da água em hidrogênio e oxigênio através da conversão de energia solar ou artificial em energia química (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017). A reação geral do processo de dissociação da água em hidrogênio e oxigênio por irradiação ($h\nu$) está representada na Equação 2 (FUJISHIMA; HONDA, 1972).



Para que um semicondutor dissocie a água e gere hidrogênio através da FC, ele deve ter um intervalo de bandas de valência e de condução apropriado para reações de oxidação/redução. O primeiro semicondutor estudado para a divisão da água foi o TiO_2 (FUJISHIMA; HONDA, 1972), mas vários outros semicondutores foram estudados, tais como, ZnO (YANG et al., 2009; SHI et al., 2011; COOPER et al., 2012), Fe_2O_3 (KAY; CESAR; GRÄTZEL, 2006; ZHONG et al., 2009; SIVULA; FORMAL; GRÄTZEL, 2011; WANG et al., 2013b), BiVO_4 (LONG; CAI; KISCH, 2008; CHATCHAI et al., 2009; NG et al., 2010) e WO_3 (WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Além disso, para que esta tecnologia seja viável, o semicondutor utilizado deve ter boa absorção de luz, alta estabilidade química, posições das bandas de valência e de condução próprios para reações de redução/oxidação, transporte de carga eficiente e baixo custo (SCHNEIDER; KANDIEL; BAHNEMANN, 2014).

Ruiz-Gómez et al. (2013) avaliaram a atividade fotocatalítica do semicondutor $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$ carregado com nanopartículas de RuO_2 na produção de hidrogênio a partir da água e os resultados fotocatalíticos obtidos no estudo revelaram que o semicondutor sintetizado foi capaz de produzir hidrogênio a partir da água pura. Além disso, os autores observaram que a produção de hidrogênio foi maior para o semicondutor carregado com nanopartículas de RuO_2 . Em outro estudo, Pérez-Larios

e Gómez (2013) utilizaram óxidos mistos de CoO-TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ como fotocatalisadores para geração de H_2 a partir da divisão da água. Os resultados mostraram que, sob irradiação visível, a produção fotocatalítica de H_2 foi mais eficiente para os semicondutores com 5% em peso de Co e W ($1000 \mu\text{mol h}^{-1}$ e $950 \mu\text{mol h}^{-1}$, respectivamente).

Hernández-Gordillo et al. (2014) estudaram a produção fotocatalítica de H_2 sob irradiação de luz azul usando semicondutores CdS nanoestruturados. A maior atividade fotocatalítica para a produção de H_2 ($954 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) foi obtida utilizando o semicondutor CdS na forma de nanofibras e foi atribuída ao efeito de confinamento quântico gerado pelo tamanho das partículas das nanofibras. Huerta-Flores et al. (2015) sintetizaram um semicondutor de SrZrO_3 para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da separação da água sob irradiação de luz UV. Seus resultados confirmaram que o semicondutor SrZrO_3 sintetizado foi adequado para geração de hidrogênio a partir de água e a cristalinidade do semicondutor exibiu o maior efeito sobre a atividade catalítica.

Lee et al. (2016) sintetizaram microesferas de Cu/ZnS para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da dissociação da água sob irradiação de luz visível. Entre os fotocatalisadores preparados, a taxa de evolução de hidrogênio atingiu o máximo de cerca de $973,1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para ZnS dopado com íons de Cu^{2+} a 2,0 mol%. Recentemente, Machín et al. (2018) investigaram a produção de hidrogênio a partir da dissociação fotocatalítica da água sobre semicondutores sintetizados de óxido de zinco nas formas de nanofios, nanopartículas e pó comercial incorporados com diferentes quantidades de nanopartículas de ouro sob irradiação de luz UV-visível. Dentre os semicondutores sintetizados, o mais eficiente para a produção fotocatalítica de hidrogênio ($853 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) pela dissociação da água foi o ZnO na forma de nanofios incorporado com 10% em peso de nanopartículas de ouro.

Além da dissociação da água, outras matérias primas estão sendo estudadas para a obtenção fotocatalítica de hidrogênio, tais como etanol (PUSKELOVA et al., 2014), metanol (SILVA et al., 2015; KOČÍ et al., 2018), efluentes sulfurados (BHARATVAJ; PREETHI; KANMANI, 2018) e derivados da biomassa (NAVARRO et al., 2009; MELO; SILVA, 2011; CARAVACA et al., 2016; PUGA, 2016; RIPKEN et al., 2017; ŁUKAJTIS et al., 2018). Porém, o maior desafio da fotocatalise é a competição

entre as reações de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, o que limita sua eficiência (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

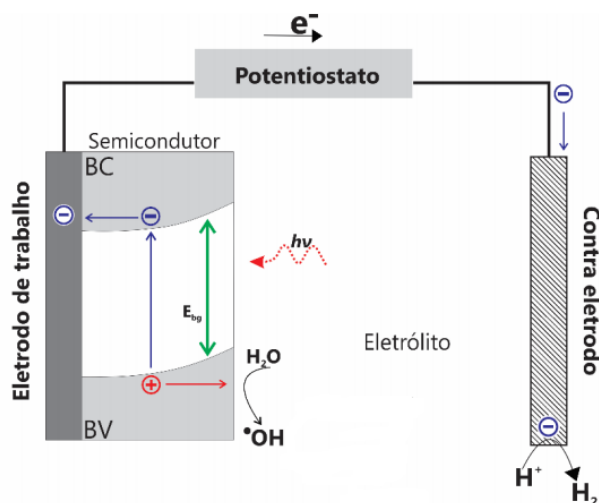
Em função disso, a técnica da fotoeletrocatalise foi desenvolvida com o objetivo de retardar a recombinação e aumentar a eficiência da geração dos pares e^-/h^+ fotogerados através do potencial externo aplicado ao processo fotocatalítico (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

2.5 Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise (FEC) consiste na aplicação de um potencial elétrico ao processo fotocatalítico, ou seja, é a junção das técnicas de eletrocatalise e fotocatalise. Segundo Litter, Domènech e Mansilla, (2004), o potencial aplicado minimiza a recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados e aumenta a taxa de transferência de elétrons e lacunas aos seus respectivos aceptores. O potencial externo aplicado é um fator chave na técnica fotoeletrocatalítica, pois acelera a reação fotocatalítica (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

A Figura 4 apresenta um esquema representativo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um semicondutor tipo n . Como pode ser observado, na sua versão mais comum, as células fotoeletrocatalíticas consistem de um semicondutor que absorve fótons e permite a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução com geração de pares de e^-/h^+ . Os elétrons são coletados no fotoânodo e são conduzidos até o contra eletrodo, onde ocorrem as reações de redução. No fotoânodo, as lacunas geradas são consumidas por reações de oxidação, como por exemplo, oxidação da água ou de substâncias orgânicas ou inorgânicas (LIANOS, 2017). Para semicondutores do tipo p ocorre o processo inverso (BESSEGATO et al., 2015).

Figura 4 – Esquema representativo do processo fotoeletrocatalítico para um semicondutor tipo *n*



Fonte: Da autora, adaptado de Bessegato et al. (2015, p. 419).

No processo fotoeletrocatalítico, a taxa de conversão não depende diretamente do potencial aplicado, mas de vários fatores, como por exemplo, o material semicondutor deve ser adequado para as reações de redução e oxidação, a célula eletroquímica deve permitir a passagem de luz UV e visível, a intensidade da fonte de luz utilizada deve ser adequada, além de outros parâmetros como pH do meio e eletrólito suporte (ZAINAL et al., 2005; DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; OJANI; RAOOF; ZAREI, 2012).

O potencial externo aplicado contribui para a separação dos pares e^-/h^+ fotogerados no fotoânodo e minimiza a recombinação entre eles (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012). O efeito do potencial elétrico foi estudado por Ojani, Raoof e Zarei, (2012) na degradação fotoeletrocatalítica do composto 3,4-diclorofenol e os resultados obtidos no estudo mostraram que a degradação do composto aumentou com o aumento do potencial aplicado. No entanto, o aumento do potencial aplicado acima do valor ótimo pode diminuir a eficiência de degradação ou mesmo não ter efeito sobre a degradação. Por isso, estudos devem ser realizados previamente para determinar o potencial adequado para a reação fotoeletrocatalítica desejada (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

A taxa de transferência de e^-/h^+ depende fortemente da intensidade da luz aplicada na superfície do semicondutor (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012).

Segundo Wang, Yang e Ku (2010) a intensidade da luz influencia na transferência de e^-/h^+ fotogerados e, conseqüentemente, no progresso da reação fotocatalítica. Aumentando a intensidade da luz incidente, a excitação dos pares e^-/h^+ fotogerados e a re-excitação de elétrons recombinados no material semiconductor provavelmente será maior.

Chong et al. (2010) indicaram que no tratamento de água é necessária uma intensidade de luz relativamente alta para atingir uma alta taxa de reação fotocatalítica. Pareek et al. (2008) estudaram a distribuição da intensidade luminosa em reatores fotocatalíticos heterogêneos para a degradação de poluentes e mostraram que a eficiência da degradação está fortemente ligada à distribuição da intensidade da luz dentro do reator. Segundo os autores, é muito difícil manter uma distribuição de intensidade de luz uniforme dentro do reator e, por isso, é necessário determinar as intensidades de luz apropriadas para minimizar o consumo de energia e aumentar a taxa de reação fotocatalítica.

O pH da solução eletrolítica nos processos de FEC não deve ser generalizado, pois as condições ótimas de pH dependem do tipo de conversão necessária. Além disso, a solução eletrolítica também interfere nos processos fotoeletrocatalíticos, pois a condutividade da solução afeta a eficiência da intensidade de corrente, a tensão e o consumo de energia elétrica. A condutividade deve ser alta para garantir uma boa transferência elétrons (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012). Com isso, estudos devem ser realizados para determinar as condições ótimas para uma maior conversão fotoeletrocatalítica e uma maior formação dos produtos desejados a partir da reação.

O primeiro relato da utilização da FEC para a produção de hidrogênio foi em 1997, quando Ichikawa (1997) relatou pela primeira vez a utilização da técnica para a produção de hidrogênio a partir da água do mar sob luz solar. Desde então, diversos estudos estão sendo realizados e diferentes semicondutores foram aplicados para a produção fotocatalítica de hidrogênio, principalmente a partir da dissociação da água em hidrogênio e oxigênio.

Mais recentemente, Ye et al. (2012) sintetizaram um semiconductor de TiO_2 nanoestruturado e doparam sua superfície com paládio para utilizar na produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio. Os autores demonstraram que a sinergia entre as

estruturas nanotubulares do TiO_2 e o paládio facilitou a transferência dos elétrons fotogerados e reduziu a recombinação dos pares e^-/h^+ , o que aumentou a eficiência do semicondutor para a produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio ($592 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Wu et al. (2015) modificaram nanotubos de TiO_2 com SrTiO_3 para a produção de hidrogênio fotoeletrocatalítico a partir da água usando etileno glicol como reagente sacrificial sob irradiação com uma lâmpada de xenônio de 300 W. A taxa de produção de hidrogênio fotoeletrocatalítico aumentou com a modificação do semicondutor e foi de $314,9 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 2,1 vezes maior do que o TiO_2 não modificado. Em outro estudo, Yu et al. (2015) desenvolveram nanotubos de TiO_2 sensibilizados por CdS para a produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio a partir da água sob irradiação de uma lâmpada de 300 W. Os resultados obtidos mostraram que a taxa de produção de hidrogênio foi 14 vezes maior para o semicondutor de TiO_2 modificado com CdS em relação ao TiO_2 não modificado.

Guaraldo et al. (2016) utilizaram um semicondutor nanoestruturado de TiO_2/WO_3 como fotoânodo para geração simultânea de hidrogênio e degradação de corantes orgânicos. Os resultados obtidos demonstraram que a fotoatividade sob irradiação UV e luz visível é maior para o semicondutor de TiO_2/WO_3 quando comparada ao TiO_2 puro. Wang et al. (2016), modificaram a superfície de nanotubos de TiO_2 com nanopartículas de CdSe para a geração de hidrogênio e degradação simultânea de poluentes orgânicos em um sistema fotoeletrocatalítico. O semicondutor exibiu alta eficiência de geração de hidrogênio e o desempenho foi atribuído a forte combinação e heterojunções entre CdSe e TiO_2 através de ligações de Cd-O através de eletrodeposição com o método de troca iônica.

Wang et al. (2017b) estudaram a produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio a partir da água utilizando um semicondutor de TiO_2 modificado com Al_2O_3 sob irradiação solar e com potencial de 0,2 V. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que a produção fotoeletrocatalítica de hidrogênio é cerca de 5,6 vezes maior para o semicondutor modificado em comparação com o TiO_2 puro. Yuan et al. (2018) desenvolveram filmes híbridos ternários de polianilina-óxido de grafeno- TiO_2 para produção de hidrogênio fotoeletrocatalítico sob luz visível e demonstraram

que o semicondutor desenvolvido foi eficiente para a geração de hidrogênio a partir da água.

Como pode ser observado, a FEC também é uma boa alternativa para a produção de hidrogênio e existe uma grande variedade de semicondutores que estão sendo desenvolvidos para a aplicação nos processos fotoeletrocatalíticos. A escolha do material a ser utilizado pode ser crucial para determinar a eficiência fotoeletrocatalítica de produção de hidrogênio e um dos semicondutores mais utilizados é o TiO_2 devido à sua alta estabilidade química, resistência à fotocorrosão, não toxicidade e baixo custo (BELESSI et al., 2007).

2.6 Semicondutores a base de TiO_2

Como mencionado, essas técnicas fazem o uso de semicondutores e o principal desafio atual está voltado na busca por materiais semicondutores apropriados que atuem como fotoeletrodos altamente ativos, estáveis e com fotoatividade aprimorada (SHEN et al., 2018). Em teoria, os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica intermediária entre os condutores e isolantes. São materiais caracterizados por bandas de valência e de condução separados por uma faixa proibida de energia (*band gap*), sendo que à temperatura de 0 K, a BV está completamente ocupada, enquanto que a banda de condução está totalmente vazia (SWART, 2008).

Nos processos fotoeletrocatalíticos, a ativação dos semicondutores ocorre através da ação de um potencial elétrico e de irradiação. Após a ativação, os elétrons da BV recebem energia suficiente para transpor o *band gap* de energia do semicondutor e são transferidos para a banda de condução. As cargas geradas na superfície do semicondutor (e^-/h^+) são consumidos por reações de redução e de oxidação (LIANOS, 2017).

Dentre os diferentes materiais desenvolvidos, o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado nesses processos pois apresenta propriedades desejáveis, tais como estabilidade química, insolubilidade em água, não é tóxico, é de baixo custo e, o mais importante, apresenta níveis adequados de energia de *band gap* para as reações de redução e oxidação (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; CHEN; MAO, 2007; CHEN et

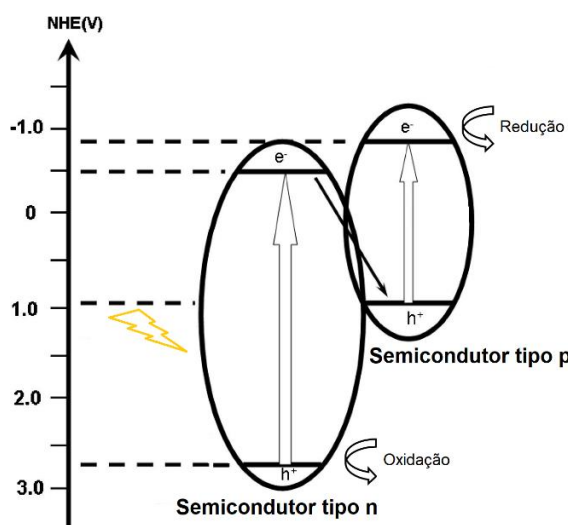
al., 2010). Através da absorção de energia, pares de e^-/h^+ são formados na superfície do TiO_2 . Quando irradiados, os elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para atravessar a lacuna de energia do TiO_2 e são, assim, transferidos para a banda de condução (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010). Com isso, ocorrem reações de oxidação e de redução na superfície do material.

O TiO_2 é um semicondutor tipo *n* que se apresenta principalmente na forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e broquita. Dentre elas, as formas mais utilizadas nos processos fotoeletrocatalíticos são o rutilo, por ser termodinamicamente estável, e a anatase, por ser mais ativo (LUTTRELL et al., 2014). As bandas de energia da fase anatase e rutilo são, respectivamente, de 3,2 eV e 3,0 eV (WANG; LEWIS, 2006) e, por isso, apenas a irradiação ultravioleta ($\lambda \leq 380$ nm) no espectro solar pode ser absorvida pelo TiO_2 (SHEN et al., 2018). Apesar disto, a alta mobilidade dos portadores de carga, a estrutura eletrônica facilmente modificada e as excelentes propriedades químicas da superfície tornam o TiO_2 (especialmente na fase anatase) o semicondutor mais utilizado nos processos fotoeletrocatalíticos (DAHL; LIU; YIN, 2014; DE ANGELIS et al., 2014; KAPILASHRAMI et al., 2014; LIU et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2014; WANG et al., 2014).

O TiO_2 pode ser obtido por diferentes processos de síntese, formando materiais em forma de pó, cristais ou na forma de filmes, nanotubos, entre outros (AHMADI et al., 2015; DONG et al., 2015; BENETTI et al., 2016). A forma de nanotubos crescidos sobre placas de titânio obtida pelo processo de anodização é muito utilizada nos processos fotoeletrocatalíticos em função de suas características desejáveis como superfície porosa, grande área superficial e transporte orientado de elétrons (BRUGNERA et al., 2010; CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

Apesar da ampla utilização, modificações na superfície do TiO_2 são propostas com o intuito de aumentar a eficiência da separação dos pares de e^-/h^+ na superfície do semicondutor. Nesse contexto, a junção de semicondutores do tipo *p-n* permite uma melhor separação dos pares de e^-/h^+ fotogerados, o que resulta em mais elétrons e lacunas disponíveis para as reações de redução e oxidação (QIN et al., 2011), como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da junção de semicondutores tipo *p-n*



Fonte: Da autora, adaptado de Qin et al. (2011)

Dentre os diversos tipos de semicondutores do tipo *p*, o óxido de cobre se apresenta como um bom material para as reações fotoeletrocatalíticas (GHADIMKHANI et al., 2013; BRITO, et al., 2014; BRITO et al., 2015). Apesar disso, o óxido de cobre não apresenta boa estabilidade nos processos fotocatalíticos e, por isso, sua combinação com TiO_2 tem sido relatada (QIN et al., 2011; SLAMET et al., 2005; SLAMET et al. 2009; YUAN et al., 2012). Além disso, a combinação de óxido de cobre com TiO_2 proporciona um aumento potencial na eficiência fotocatalítica em função do aumento da eficiência de separação dos pares de e^-/h^+ gerados na superfície do semicondutor (QIN et al., 2011; RAZALI; YUSOFF, 2018).

Nanotubos de TiO_2 têm sido frequentemente estudados para a produção de hidrogênio através da dissociação da água. Os resultados obtidos nos estudos dependem das condições em que o semicondutor é preparado e das condições experimentais de dissociação fotoeletrocatalítica da água (MOR et al., 2005; SUN et al., 2011; SUN et al., 2017). Além disso, há relatos da junção do TiO_2 com óxido de cobre para aplicação na dissociação fotoeletrocatalítica da água em hidrogênio e oxigênio.

Brito et al. (2018) estudaram o papel da heterojunção de óxido de cobre com nanotubos de TiO_2 para reações fotoeletrocatalíticas de separação da água. Segundo os autores, a presença de óxido de cobre melhora o comportamento fotocatalítico do TiO_2 e aumenta a taxa de geração de H_2 por meio da separação fotoeletrocatalítica

da água em cerca de 20%. O melhor desempenho do semicondutor na presença de óxido de cobre pode estar associado principalmente à junção de semicondutores do tipo *p-n*, o que aumenta a densidade de fotocorrente após irradiação ao promover a separação de cargas.

Além da dissociação da água, há relatos na literatura da utilização do TiO_2 na conversão fotocatalítica de metano em hidrogênio. Gondal et al. (2004) estudaram a conversão fotocatalítica de metano em metanol sobre TiO_2 , WO_3 e NiO em suspensão e obtiveram H_2 como subproduto. Dentre os semicondutores utilizados, o TiO_2 apresentou o maior rendimento de produção de hidrogênio a partir conversão fotocatalítica do metano ($5,67 \text{ mmol h}^{-1}$).

Yu, Shao e Li (2017) estudaram a conversão fotocatalítica da água e metano em H_2 sobre TiO_2 carregado com platina. Os resultados indicaram que a introdução de CH_4 melhora a produção de H_2 em quase 3 vezes quando comparado com a divisão fotocatalítica da água em H_2 . A produção de H_2 a partir da conversão fotocatalítica da água e metano sobre TiO_2 carregado com platina foi de aproximadamente $100 \text{ } \mu\text{mol}$ e esse resultado comprovou experimentalmente a capacidade do CH_4 de produzir H_2 .

Em comparação com a água, o metano apresenta maior relação H/C (CHIN; RESASCO, 1999) e pode ser obtido a partir da purificação do biogás, uma mistura gasosa gerada pela digestão anaeróbica de resíduos orgânicos (LORA; VENTURI, 2012a). Fonte renovável, o metano obtido nesse processo se torna uma opção extremamente interessante como matéria prima para produção eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de H_2 sobre semicondutores nanoestruturados de TiO_2 .

2.7 Biometano – Fonte renovável para produção de hidrogênio

A digestão de matéria orgânica por microrganismos anaeróbicos resulta na produção de uma mistura gasosa composta basicamente por metano e dióxido de carbono. Essa mistura constitui o biogás, uma fonte de energia renovável que pode ser utilizado para produzir eletricidade, calor ou como combustível para veículos. A concentração do biogás varia de 40 a 75% de CH_4 , 25 a 40% de CO_2 e o restante de

outros gases, como o sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, amônia e monóxido de carbono, dependendo da fonte geradora (ROYA et al., 2011; LORA; VENTURI, 2012a).

O potencial energético do biogás é estabelecido em função da concentração de CH_4 contido no gás (LORA; VENTURI, 2012a) e, por isso, para aumentar sua eficiência energética, diversos processos são utilizados para converter biogás em biometano. Esses processos consistem na remoção de CO_2 e de outros gases presentes em menor quantidade no biogás e no aumento do seu poder calorífico com o aumento da concentração de CH_4 (SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018).

A composição do biometano é semelhante à do gás natural e, por isso, pode ser utilizado como fonte de energia renovável para diversas finalidades, tais como o calor, vapor, eletricidade, como combustível em veículos movidos a gás natural, injetado na rede de gás natural como um substituto para gás natural para abastecer os usuários finais tradicionais (usinas de energia, indústrias e residências), dentre outras (CHYNOWETH; OWENS; LEGRAND, 2001; SCARLAT; DALLEMAND; FAHL, 2018).

Além disso, em função da alta concentração de metano presente no gás, o biometano pode ser utilizado para a produção de hidrogênio, um combustível altamente energético cuja combustão libera cerca de 2,5 vezes mais energia do que o calor liberado na combustão do metano (LORA; VENTURINI, 2012b). Atualmente, a maneira mais promissora para a produção de hidrogênio a partir do biogás e do biometano é a reforma a vapor (VITA; ITALIANO; PINO, 2017; CRUZ et al., 2018; MARCOBERARDINO et al., 2018; TUNA et al., 2018).

Esse processo consiste na reação entre o metano e vapor d'água, em temperaturas de 600 a 1000°C a baixa pressão, gerando o gás de síntese, que pode ser processado posteriormente em hidrogênio puro por meio da reação de deslocamento gás-água (CRUZ et al., 2018). Diversos trabalhos realizados mostram que a reforma a vapor é um processo técnico e economicamente viável para a produção de hidrogênio (OHKUBO; HIDESHIMA; SHUDO, 2010; ALVES et al., 2013; BRAGA et al., 2013).

No entanto, como no processo de RVM, mesmo utilizando uma fonte renovável, estes processos apresentam como desvantagens a emissão de grandes quantidades de CO₂ e a demanda por grandes quantidades de energia (LORA; VENTURINI, 2012b). Com isso, com o objetivo de desenvolver métodos de produção de hidrogênio menos poluentes e a partir de fontes renováveis, torna-se interessante estudar a conversão de biometano em hidrogênio através dos processos de EC, FC e FEC sobre TiO₂.

Como mencionado anteriormente, outros produtos combustíveis e de interesse industrial podem ser obtidos através da reação de conversão eletrocatalítica e fotocatalítica do biometano (XIE et al., 2018). Esses produtos podem contribuir com a redução da dependência de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, com a redução das emissões de gases poluentes (PICKETT et al., 2008). Além disso, outra alternativa é a conversão do CO₂ e do metano presentes no biogás em produtos combustíveis de valor agregado ou em substâncias químicas de interesse industrial com a finalidade de aumentar o potencial energético da mistura gasosa e de obter outros produtos de interesse energético.

2.8 Conversão de metano e CO₂ em combustíveis de valor agregado

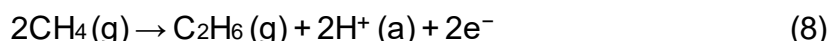
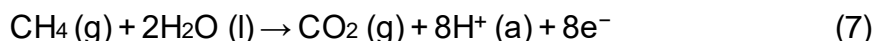
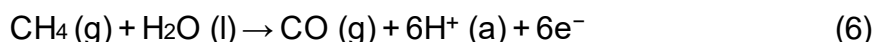
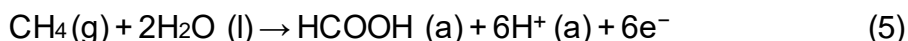
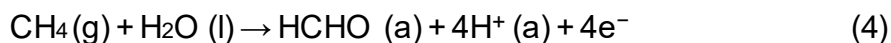
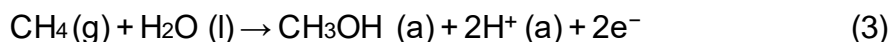
Os biocombustíveis, tais como hidrogênio e álcoois, obtidos a partir de fontes renováveis, se tornaram as opções energéticas mais promissoras para descentralizar a produção de energia oriunda principalmente de combustíveis fósseis e reduzir as emissões antrópicas de gases de efeito estufa (DEMIREL, 2018). Em relação aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são opções altamente viáveis (DEMIREL, 2018) pois são produzidos a partir de matérias primas renováveis, são sustentáveis (RAZZAK et al., 2013) e as emissões de gases poluentes após sua combustão são mínimas ou nulas (SURRIYA et al., 2015).

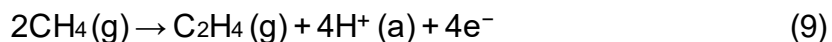
Dentre as opções de biocombustíveis, os álcoois podem ser utilizados para intensificar o mercado de energia renovável e contribuir para a redução da dependência do petróleo, minimizando assim as emissões de gases poluentes na atmosfera (PICKETT et al., 2008). Estes podem ser utilizados diretamente como fonte de combustível de energia renovável para substituir parcialmente a gasolina em

motores de combustão interna (DEMIRBAS, 2007; OUMER et al., 2018) ou como combustível aditivo para o diesel convencional (ALGAYYIM et al., 2018). Assim, espera-se por um aumento da produção mundial de biocombustíveis, considerando que eles são renováveis, biodegradáveis e se tornaram a melhor opção para substituir os combustíveis fósseis (DEMIREL, 2018).

Atualmente, os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de derivados da biomassa, no entanto, esses combustíveis não podem mais ser considerados "verdes", pois competem com a produção de produtos agrícolas comestíveis e seu cultivo geralmente leva ao desmatamento, com contribuição limitada à redução de emissões de CO₂. Com isso, os biocombustíveis de segunda geração obtidos a partir de matérias primas e resíduos orgânicos não apresentam as desvantagens dos de primeira geração e se tornaram assim as opções mais promissoras na busca por fontes de energias renováveis (TSITA et al., 2019).

Nesse contexto, a conversão de biometano em produtos biocombustíveis líquidos se torna uma estratégia de grande interesse, tendo em vista que o biometano pode ser obtido a partir da digestão anaeróbica da matéria orgânica e os produtos obtidos a partir da sua conversão podem ser utilizados como fonte de energia. A partir da reação eletrocatalítica de redução do biometano, diversos produtos combustíveis podem ser obtidos, tais como, metanol, formaldeído, ácido fórmico, monóxido e dióxido de carbono, etano e etileno. As reações relacionadas às conversões eletrocatalíticas de metano em solução aquosa são apresentadas a seguir (XIE et al., 2018).





Paralelo a isso, a conversão do dióxido de carbono emitido na atmosfera e presente no biogás em produtos combustíveis de valor agregado ou em substâncias químicas de interesse industrial surge como uma alternativa altamente promissora na busca por energias alternativas que contribuam com a redução da dependência dos combustíveis fósseis e reduzam os impactos ambientais causados pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (SPINNER; VEJA; MUSTAIN, 2012; GOEPPERT et al., 2014). Com isso, a conversão de CO_2 através da técnica de fotoeletrocatalise têm recebido grande atenção (KANEKO et al., 2006; ARAI et al., 2010; PENG et al., 2012; SPINNER; VEJA; MUSTAIN, 2012; GHADIMKHANI et al., 2013; CHENG et al., 2014; BRITO et al., 2014; BRITO et al., 2015; YANG et al., 2016b; CARDOSO et al., 2018; BRITO; HUDARI; ZANONI, 2018).

A redução fotoeletrocatalítica de CO_2 ocorre em várias etapas que incluem a transferência de múltiplos elétrons fotogerados e também na formação de radicais hidrogênio para produzir hidrocarbonetos (LIU; LI, 2014). A partir disso, diversos produtos podem ser obtidos, tais como metano, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, e uma possível aplicação para a conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 em hidrocarbonetos pode ser o enriquecimento energético do biogás. Nesse processo, o CO_2 pode ser convertido em um combustível adicional, como metano, metanol, etanol, dentre outros compostos, aumentando assim a eficiência energética da mistura gasosa e evitando sua liberação para a atmosfera (GATTRELL; GUPTA; CO, 2007).

A formação preferencial dos produtos da redução do CO_2 depende da atividade fotoeletrocatalítica dos semicondutores utilizados, do potencial aplicado e também da composição do eletrólito suporte (ZHU et al., 2015). Dentre os mais diversos tipos de semicondutores utilizados para as reações fotoeletrocatalíticas de CO_2 , os materiais a base de óxido de cobre estão sendo muito utilizados nos últimos anos. Ghadimkhani et al. (2013) e Rajeshwar et al. (2013) descreveram a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sobre semicondutores de nanobastões de CuO recobertos com Cu_2O e obtiveram metanol como produto da reação.

Brito et al. (2014) investigaram o efeito de diferentes parâmetros, tais como, potencial aplicado, eletrólito suporte e pH do meio, na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 sobre $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$. O principal produto obtido na conversão do CO_2 foi metanol e ambos os parâmetros analisados interferem na quantidade de produto formado. Em outro estudo, Brito et al. (2015) descreveram a aplicação de semicondutores de $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ para a redução fotoeletrocatalítica de CO_2 em meio aquoso. Metanol, etanol, acetaldeído, formaldeído e acetona foram os produtos obtidos a partir da redução fotoeletrocatalítica do CO_2 . Apesar disso, esse tipo de material semicondutor apresentou baixa estabilidade fotoeletroquímica.

Com isso, para aumentar a estabilidade do óxido de cobre, sua junção com outros tipos de materiais está sendo investigada. Em um desses estudos, Brito e Zanoni (2017) estudaram a junção de óxido de cobre com TiO_2 para a aplicação na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 em meio aquoso. As curvas de fotocorrente mostraram boa fotoatividade para o semicondutor desenvolvido e o principal produto obtido a partir da conversão do CO_2 foi o metanol (91%), além de outros produtos em menores quantidades, tais como etanol e acetona.

Diante disso, torna-se interessante estudar a conversão de biometano em hidrogênio e a conversão de CO_2 presente no biogás em produtos combustíveis de valor agregado ou em produtos químicos de interesse industrial sobre semicondutores nanoestruturados de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$.

3 METODOLOGIA

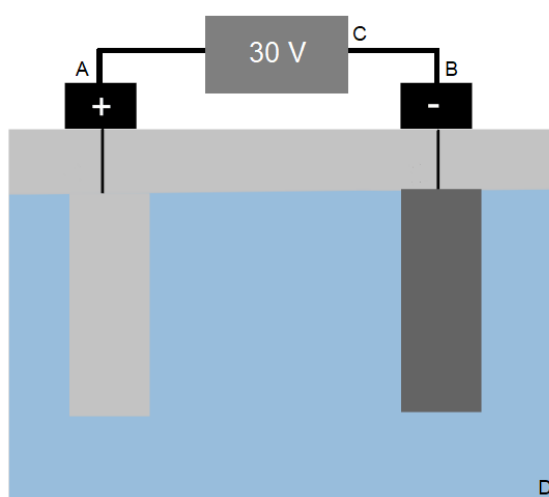
Este capítulo está organizado de modo a apresentar os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento e a caracterização dos semicondutores utilizados na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e outros produtos combustíveis, além da redução do CO₂. O desenvolvimento e a caracterização eletroquímica dos semicondutores e a conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e outros produtos combustíveis (por meio da redução do CO₂) foram realizados no laboratório do Núcleo de Eletrofotoquímica e Materiais Poliméricos da Univates. A caracterização morfológica, a análise da composição, as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do semicondutor e a identificação e quantificação dos compostos combustíveis por cromatografia gasosa foram realizadas no Parque Científico e Tecnológico da Univates (TECNOVATES), no Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTPPA). A identificação e quantificação da produção do hidrogênio por meio de cromatografia gasosa foi realizada no Laboratório de Biorreatores da Univates.

3.1 Síntese do semicondutor de Ti/TiO₂

Inicialmente, realizou-se a síntese do semicondutor de titânio modificado com óxido de titânio (Ti/TiO₂) por meio de oxidação anódica de uma placa de titânio, de acordo com a metodologia descrita anteriormente por Cardoso, Lizier e Zanoni (2010). Para um acabamento suave e de qualidade, a placa de titânio, de 0,05 mm de

espessura, foi polida com lixas de diferentes granulometrias, limpa por sonicação em álcool isopropílico, acetona e água ultrapura durante 15 minutos em cada um deles e seca pela passagem de gás nitrogênio. Para o processo de oxidação anódica (Figura 6) utilizou-se uma célula eletroquímica de dois eletrodos, sendo o ânodo uma placa de titânio ($35,1 \text{ cm}^2$) e como cátodo uma placa de platina ($12,5 \text{ cm}^2$). A solução eletrolítica utilizada foi de fluoreto de amônio (97,0%, SIGMA-ALDRICH) 0,25% em glicerol (99,5%, NUCLEAR) contendo 10% de água ultrapura e aplicou-se um potencial de 30 V através de uma fonte de alimentação (ICEL PS7000) durante 50 h. Após, a placa de titânio foi limpa com água deionizada, seca em gás nitrogênio e calcinada em mufla a 450°C durante 30 minutos.

Figura 6 – Esquema representativo da célula eletroquímica utilizada na síntese do Ti/TiO₂ onde: (A) placa de titânio, (B) placa de platina, (C) fonte de alimentação utilizada para aplicação do potencial e (D) solução eletrolítica



3.2 Modificação do Ti/TiO₂ com óxido de cobre

A modificação superficial do Ti/TiO₂ com óxido de cobre foi realizada por meio de deposição eletroquímica de filmes de óxido, conduzida numa solução eletrolítica constituída por sulfato de cobre II pentahidratado 0,4 M e ácido láctico 3 M. O cobre é estabilizado por complexação com íon lactato e o pH da solução foi ajustado a 9 pela adição de hidróxido de sódio 3 M, conforme descrito anteriormente por Golden et al. (1996). Os filmes de óxido de cobre foram depositados sobre a superfície do Ti/TiO₂ em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo o Ti/TiO₂ utilizado

como eletrodo de trabalho ($11,25 \text{ cm}^2$), um fio de cobre utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 M utilizado como eletrodo de referência. O potencial aplicado foi de $-0,45 \text{ V}$ e a deposição eletroquímica foi realizada em um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/Eco Chemie durante 30 minutos. Além disso, para fins comparativos, realizou-se a deposição eletroquímica com a solução à 25°C e 65°C .

3.3 Caracterização do semicondutor de Ti/TiO₂

A morfologia e a composição dos semicondutores foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio da Carl Zeiss LS-10 com um aumento de 50.000 vezes, e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Oxford Instruments. Após as análises, avaliou-se o tamanho dos nanotubos de TiO₂ e das nanopartículas de óxido de cobre formadas através do software ImageJ.

Para investigar a captura do metano pelo Ti/TiO₂, foram realizados experimentos de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um acessório de ATR (refletância total atenuada) e um espectrômetro IRAffinity-1 da Shimadzu na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para avaliar a interação entre o metano e o semicondutor, foram realizadas análises do Ti/TiO₂ antes e depois de exposição em CH₄ por 5 h a 10 psi (CARDOSO et al., 2018).

Medidas de voltametria de varredura linear foram realizadas para verificar a fotoatividade dos semicondutores utilizando um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N (Autolab/Eco Chemie). As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de quartzo de três eletrodos, sendo os semicondutores sintetizados utilizados como eletrodo de trabalho, uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA® utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl 3 M utilizado como eletrodo de referência, sendo que o eletrodo de trabalho foi submetido a um potencial de $-0,8 \text{ V}$ até $0,5 \text{ V}$, com velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Utilizou-se Na₂SO₄ 0,1 M como solução eletrolítica e os experimentos foram realizados com e sem irradiação de luz UV-Vis, condições claro e escuro, respectivamente (BRITO et al., 2014).

As propriedades eletrônicas dos semicondutores sintetizados foram avaliadas usando a técnica cronoamperométrica (STÜLP et al., 2017). Utilizou-se a técnica de voltametria de varredura linear, com aplicação de 0,1 V sob velocidade de varredura de $0,01 \text{ V s}^{-1}$, durante 600 s, em solução eletrolítica de Na_2SO_4 0,1 M. O Ti/TiO_2 e Ti/TiO_2 modificado com óxido de cobre sintetizados foram utilizados como eletrodo de trabalho, uma placa de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ DSA® foi utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl 3 M utilizado como eletrodo de referência. Os experimentos foram realizados com e sem irradiação UV-Vis através de uma lâmpada de vapor de mercúrio na presença e ausência de metano.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para investigar as propriedades fotoelétricas do Ti/TiO_2 . Os experimentos foram realizados em um reator de quartzo com sistema de três eletrodos, sendo o Ti/TiO_2 utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ DSA® foi utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl 3 M utilizado como eletrodo de referência. A solução eletrolítica utilizada foi Na_2SO_4 0,1M e as medidas de EIE foram realizadas através de um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N (Autolab/Eco Chemie) com amplitude de 10 mV e frequência no intervalo de 100 kHz a 100 mHz (SANTOS; KHAN; MALFATTI, 2016).

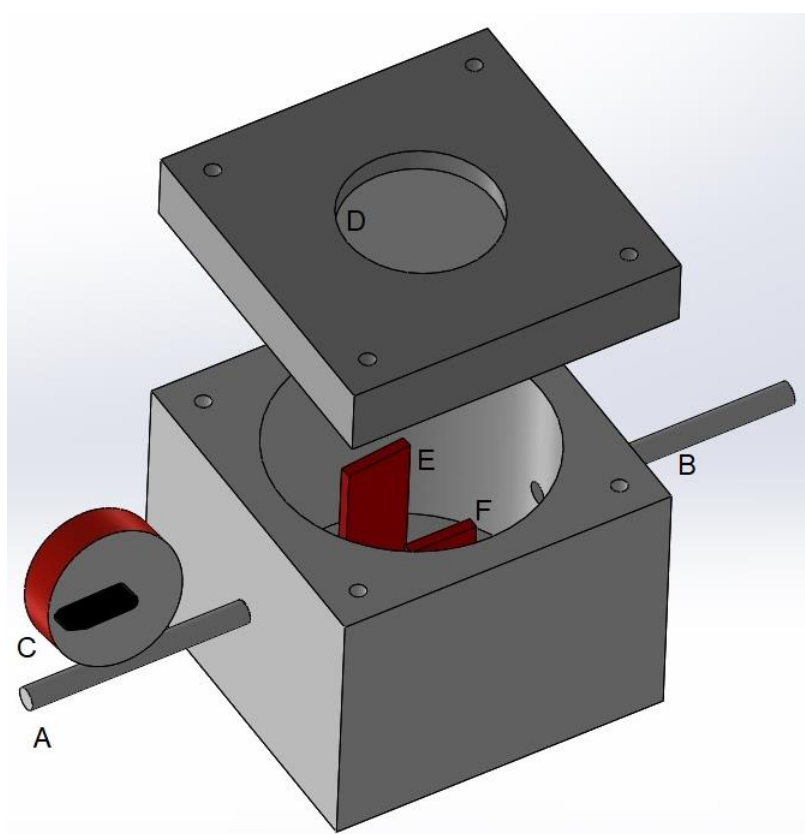
3.4 Conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio

A conversão de biometano em hidrogênio através das técnicas de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise foi realizada em um reator de um compartimento em meio aquoso, com sistema fechado, com capacidade de 500 mL e dimensões de 15 cm x 15 cm x 11,5 cm, como representado na Figura 7. Para as análises, utilizou-se biometano industrial (White Martins) com composição aproximada de 94,7239% de CH_4 , 1,9391% de N_2 e 0,4463% de O_2 e 2,8907% de outros gases. O reator possui um sistema de (A) entrada e (B) saída de gás com pressão controlada através de um (C) manômetro e uma (D) janela de quartzo para irradiação UV-Vis utilizada nos experimentos de fotocatalise e fotoeletrocatalise.

As reações de conversão de biometano em hidrogênio foram realizadas por um período de 5 h em solução eletrolítica de Na_2SO_4 0,1 M saturada com biometano até

10 psi, pressão mantida durante todo o experimento. Para os ensaios fotoeletrocatalíticos, utilizou-se o semicondutor de Ti/TiO₂ sintetizado como eletrodo de trabalho e uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA® como contra eletrodo com aplicação de potencial através de uma fonte de alimentação (ICEL PS7000). O eletrodo de trabalho foi irradiado com luz UV através de uma lâmpada de vapor de mercúrio posicionada sobre a janela de quartzo fora do reator. Foram estudados o potencial aplicado nos eletrodos e a potência da lâmpada.

Figura 7 – Esquema do reator utilizado nos experimentos de conversão de biometano em hidrogênio: (A) entrada e (B) saída de gás, (C) manômetro, (D) janela de quartzo para irradiação UV-Vis, (E) eletrodo de trabalho e (F) contra eletrodo



Os experimentos de eletrocatalise foram realizados com o mesmo sistema sem irradiação UV e para os experimentos de fotocatalise utilizou-se apenas o semicondutor de Ti/TiO₂ sintetizado com irradiação UV através de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Após a conversão de biometano através das técnicas de FEC, EC e FC, alíquotas da fase gasosa foram coletadas em uma bag e analisadas através de cromatografia gasosa para identificar e quantificar a produção de hidrogênio.

Além disso, experimentos foram realizados sem a inserção de biometano no reator para verificar o papel do metano na produção de H_2 . Para isso, ensaios de FEC foram realizados em meio de Na_2SO_4 0,1 M utilizando o semicondutor de Ti/TiO_2 como eletrodo de trabalho e uma placa de $70TiO_2/30RuO_2$ DSA® como contra eletrodo com aplicação de potencial e irradiação UV através de uma lâmpada de vapor de mercúrio posicionada sobre a janela de quartzo fora do reator.

3.4.1 Identificação e quantificação de hidrogênio

A quantificação de hidrogênio produzido pela reação de conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano foi realizada através da análise de cromatografia a gás, utilizando um cromatógrafo gasoso modelo Arnel 4016Ar instalado no Clarus® 580 GC, da PerkinElmer. Após os ensaios de EC, FC e FEC, o gás foi coletado do reator através de uma *bag* e injetado manualmente no cromatógrafo. Utilizou-se uma coluna 7'HayeSep N 60/80, 1/8"Sf, nas seguintes condições: detector de condutividade térmica (A-TCD) a 250°C e detector fotométrico de chama (B-FDP) a 325°C, forno em temperatura de 60°C e corrida cromatográfica de 13 min. O gás de arraste utilizado foi argônio, com um fluxo de 30 mL min⁻¹.

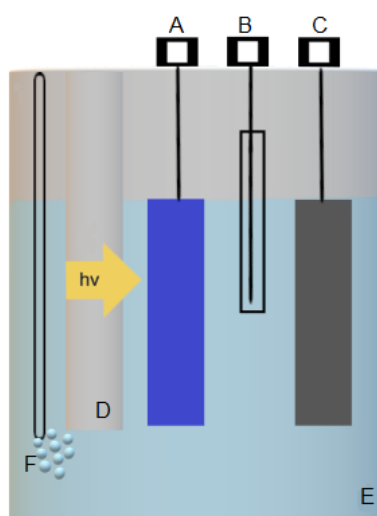
3.5 Conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 e biogás sobre semicondutores de Ti/TiO_2 /óxido de cobre

A redução fotoeletrocatalítica de CO_2 e biogás foi realizada em dois tipos diferentes de reatores. Para as análises, utilizou-se CO_2 industrial (White Martins) e biogás obtido após o processo de digestão anaeróbica de biomassas residuais de uma Cooperativa de alimentos do Vale do Taquari - RS, com composição aproximada de 66,45% de CH_4 , 23,89% de CO_2 e 9,66% de outros gases.

Os primeiros experimentos foram realizados em um reator aberto e em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1 M (Figura 8), sendo este saturado com o gás (CO_2 ou biogás), por borbulhamento, durante 40 minutos antes do início da FEC. A fotoeletrocatalise foi realizada no reator contendo o semicondutor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre, utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de $70TiO_2/30RuO_2$ DSA®, utilizada como contra-eletrodo e $Ag/AgCl$ em KCl 3 M utilizado como eletrodo de referência, além de

uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W de alta pressão inserida em um tubo de quartzo. A temperatura do sistema foi mantida a 10°C através de uma camisa dupla, com auxílio de um banho termostatzado. Para o processo FEC, o eletrodo de trabalho foi submetido a um potencial de -0,1 V, com borbulhamento de gás durante todo o experimento (2 horas). Além do tempo total, experimentos com tempos intermediários foram realizados para compreensão das reações ocorridas. Após, alíquotas foram retiradas da solução eletrolítica para analisar os produtos de conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás. As análises foram realizadas para os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C.

Figura 8 – Esquema do reator aberto utilizado nos experimentos de redução fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás: (A) eletrodo de trabalho, (B) eletrodo de referência, (C) contra eletrodo, (D) lâmpada de mercúrio inserida em um tubo de quartzo, (E) solução eletrolítica e (F) borbulhamento de gás



Após, os experimentos de FEC para redução de CO₂ e de biogás foram realizados em um reator fechado (Figura 7) e em meio aquoso de Na₂SO₄ 0,1 M saturado com gás até 10 psi, pressão mantida durante todo o experimento. Para os ensaios fotoeletrocatalíticos, utilizou-se os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C como eletrodo de trabalho e uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA® como contra eletrodo com aplicação de potencial de -0,1 V através de uma fonte de alimentação (ICEL PS7000) e irradiação UV através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W posicionada sobre a janela de quartzo fora do reator. Os experimentos foram realizados durante 2 horas e, além do tempo total, experimentos

com tempos intermediários foram realizados para compreensão das reações ocorridas. Após, alíquotas da fase gasosa foram coletadas em uma *bag* e analisadas através de cromatografia gasosa (conforme item 3.4.1) para identificar e quantificar os produtos gasosos (hidrogênio e metano) da conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás.

3.5.1 *Análise dos produtos gerados pela redução fotoeletrocatalítica do CO₂ e biogás*

Os produtos formados na redução do CO₂ e biogás através da técnica de FEC foram identificados e quantificados por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas quadrupolo, utilizando um cromatógrafo gasoso modelo GCMS – QP2010 Ultra, da Shimadzu. A solução da redução do CO₂ e do biogás após a técnica de FEC foi submetida à técnica de headspace estático. No procedimento adotado, transferiu-se 10 mL da solução para um recipiente próprio para headspace, adequadamente fechado, o qual foi submetido a uma temperatura de 80°C durante 7 min com agitação constante. Após, 250 µL do vapor foram injetados no cromatógrafo. Utilizou-se uma coluna Rtx® - Wax (polietilenoglicol), da Restek (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e a temperatura do injetor e do detector foi de 220°C. A rampa de aquecimento foi de 35°C por 4 min, à 40°C min⁻¹ até 220°C durante 2 min. Curvas de calibração para a quantificação de acetona, metanol e etanol foram construídas com uma relação linear de 1 a 100 ppb, $r = 0,99780$, $r = 0,999409$ e $r = 0,98507$, respectivamente.

3.6 Análise dos dados

Os ensaios de conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio foram realizados em duplicatas e a redução do CO₂ e do biogás por meio da fotoeletrocatalise foi realizada em triplicatas. Foram avaliados os valores médios e o desvio-padrão dos resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da caracterização morfológica e eletroquímica dos semicondutores de Ti/TiO₂ e Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados e os resultados obtidos após a conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio e de redução fotoeletrocatalítica do CO₂ e do biogás.

4.1 Conversão de biometano em hidrogênio

4.1.1 *Caracterização morfológica do Ti/TiO₂*

A morfologia superficial do semicondutor de Ti/TiO₂ sintetizado está apresentada na Figura 9b. Para fins de comparação, é apresentado na Figura 9a a morfologia da placa de titânio antes do processo de oxidação anódica. Avaliando as morfologias apresentadas, observa-se que, após o processo de oxidação anódica, conduzido numa solução eletrolítica de fluoreto de amônio em glicerol e água, seguido de calcinação em mufla, tem-se o recobrimento total da superfície do Ti por nanotubos de TiO₂. O diâmetro interno médio dos nanotubos de TiO₂ formados sobre a placa de Ti é de 90,3 nm.

No processo de anodização eletroquímica, os nanotubos de TiO₂ formados sobre a placa de titânio são o resultado da oxidação eletroquímica de Ti em TiO₂, sob a influência de reações de interação com íons oxigênio, seguido da dissolução do TiO₂ no eletrólito induzida pela ação do campo elétrico externo. Por fim, ocorre a

dissolução química do TiO_2 por fluoretos no eletrólito, que desempenha um papel crucial no processo de formação dos nanotubos (BERANEK; HILDEBRAND; SCHUMKI, 2003; ZHAO et al., 2015; FU; MO, 2018). O processo de oxidação anódica seguido da dissolução química do TiO_2 por fluoretos no eletrólito está representado nas equações 10 e 11 (CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

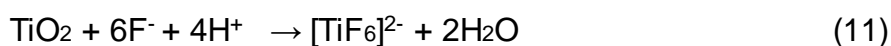
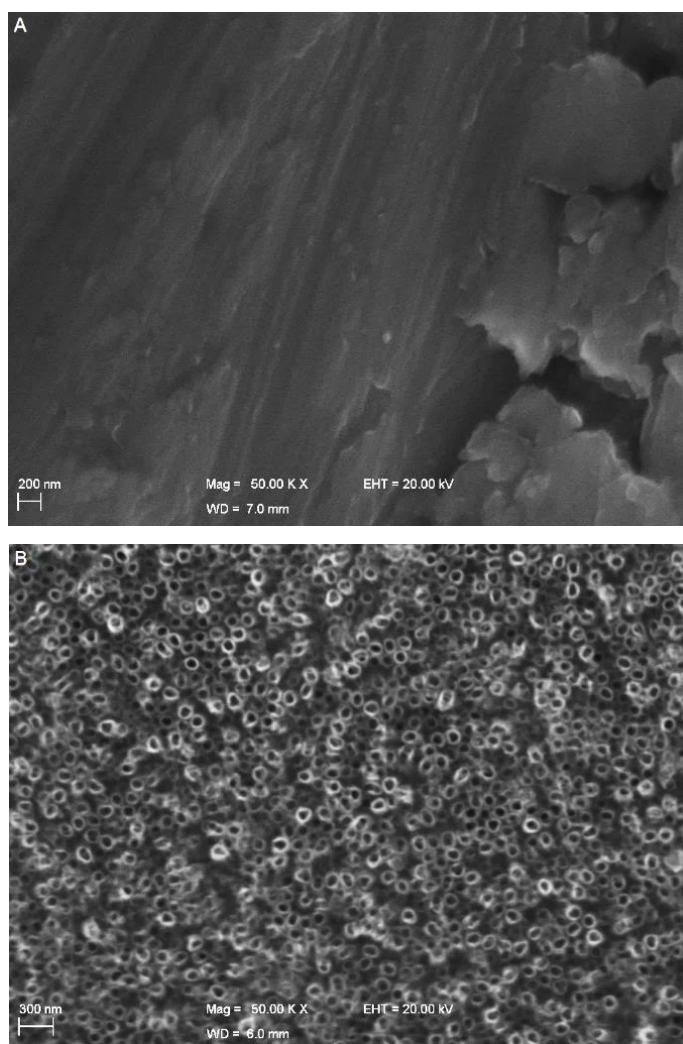


Figura 9 – Morfologia superficial A) da placa de Ti e B) do semiconductor de Ti/ TiO_2 após o processo de oxidação anódica seguida de calcinação em mufla, aumento de 50.000 vezes



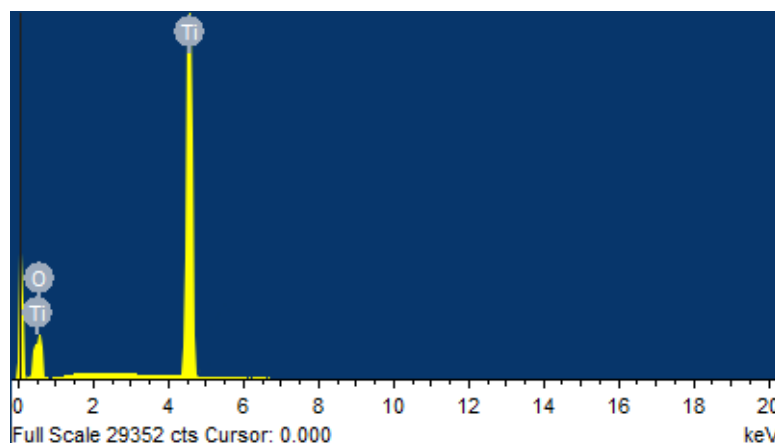
Resultados semelhantes foram obtidos por Cardoso, Lizier e Zanoni (2010) e Brugnera et al. (2010) que sintetizaram semicondutores de Ti/TiO₂ através de oxidação anódica em placa de Ti em soluções de fluoreto de amônio em glicerol e água seguido de calcinação em mufla para utilizar na degradação fotoeletroquímica de poluentes orgânicos. Os resultados obtidos nos estudos mostraram a formação de nanotubos na superfície do titânio após o processo de síntese, com diâmetro médio de, respectivamente, 100 e 150 nm.

As matrizes nanotubulares altamente ordenadas de TiO₂ apresentam superfície porosa, grande área superficial e transporte orientado de elétrons, o que aumenta a eficiência dos pares e⁻/h⁺ fotogerados na superfície do material. Estas condições tornam o semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado um material ideal para as reações eletrocatalíticas, fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas (BRUGNERA et al., 2010; CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010).

A análise de difração de raios X do semicondutor de Ti/TiO₂ sintetizado através de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla realizada nos estudos de Cardoso, Lizier e Zanoni (2010) e Brugnera et al. (2010) confirmou que a fase anatase é predominante na composição de nanotubos de TiO₂ preparados por anodização eletroquímica. Assim, sugere-se que a fase predominante no semicondutor de Ti/TiO₂ sintetizado nesse estudo por meio de oxidação anódica é a fase anatase. Esse resultado é de extrema relevância, uma vez que no campo da fotoeletrocatalise a fase anatase apresenta fotoatividade mais elevadas do que a fase rutilo (LUTTRELL et al., 2014).

A seguir, o semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado foi submetido à análise de espectroscopia de energia dispersiva e o resultado está apresentado na Figura 10. A análise de EDS confirmou a composição do semicondutor, onde observa-se a ocorrência de picos atribuídos ao titânio e oxigênio como esperado, indicando que não há a presença de outros elementos presente na superfície do eletrodo. O peso por porcentagem de cada elemento presente na superfície do semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado é de 58,8% de Ti e 41,2% de O.

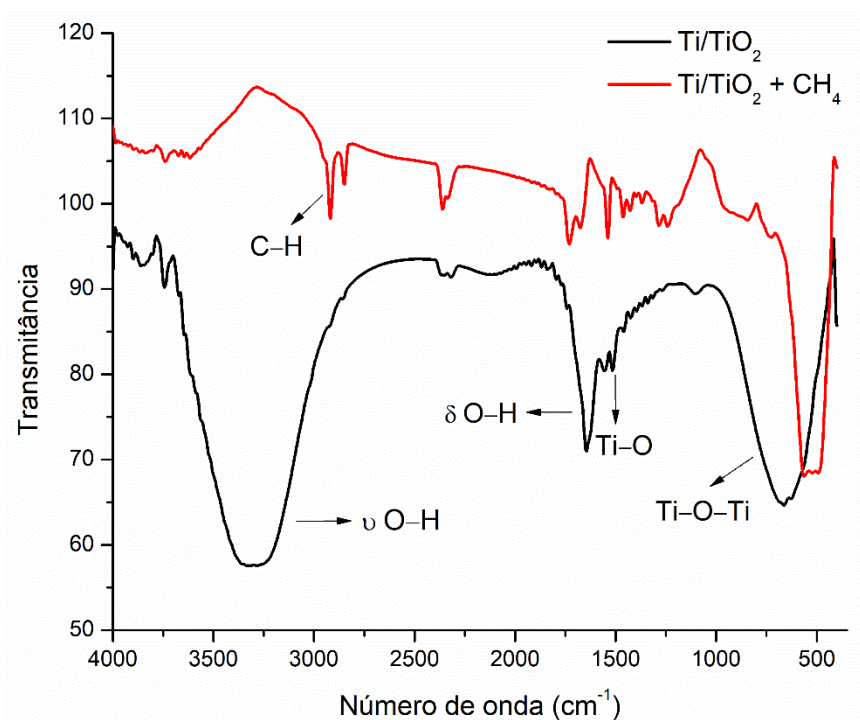
Figura 10 – Composição do semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado



4.1.2 Espectroscopia de infravermelho

Experimentos de FTIR-ATR foram realizados para avaliar a interação entre o metano e o Ti/TiO₂ nanoestruturado. Os espectros obtidos para o Ti/TiO₂ antes e depois da exposição com CH₄ por 5 h a 10 psi podem ser visualizadas na Figura 11.

Figura 11 – FTIR-ATR para o semiconductor de Ti/TiO₂ na ausência e presença de metano



O espectro do Ti/TiO₂ nanoestruturado antes da exposição com CH₄ apresenta grupos hidroxila significativos na sua superfície. A banda larga entre 3000 e 3600 cm⁻¹

¹ está relacionada às vibrações de estiramento dos grupos OH presentes na superfície do Ti/TiO₂, indicando a presença de umidade na amostra (PRAVEEN et al., 2014; VALENTIM; TAVARES; da SILVA, 2014; RENUKA; NIKHILA, 2016). O pico característico em 1640 cm⁻¹ está associado a vibração de estiramento dos grupos OH de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (PRAVEEN et al., 2014).

Além disso, o espectro apresentou duas bandas de absorção características do TiO₂: uma banda larga entre 400 e 1000 cm⁻¹ que está associado ao modo de vibração das ligações Ti—O—Ti (WANG et al., 2013c; VALENTIM; TAVARES; da SILVA, 2014; CHELLAPPA et al., 2015; RENUKA; NIKHILA, 2016; NETO et al., 2017) e outra banda em 1500 cm⁻¹ associada ao modo de vibração da ligação Ti—O (LEÓN et al., 2017; NETO et al., 2017). Segundo Praveen et al. (2014), a banda de absorção entre 400 e 800 cm⁻¹ está associado a fase anatase do TiO₂. Esse resultado confirma que a fase anatase é predominante na composição de nanotubos de TiO₂ preparados por anodização eletroquímica, conforme discutido anteriormente (CARDOSO; LIZIER; ZANONI, 2010; BRUGNERA et al. 2010).

Após a exposição do Ti/TiO₂ com metano por 5 horas, observa-se que a banda larga entre 3000 e 3600 cm⁻¹, relacionada às vibrações de estiramento dos grupos OH, desaparece e se observa dois novos picos na região de 2850 cm⁻¹ e 2900 cm⁻¹ característicos dos modos de vibração de estiramento do grupo C—H (BARBOSA, 2007). Esse resultado indica que após a exposição do Ti/TiO₂ com metano há a adsorção do gás na superfície do semicondutor e que a banda característica dos grupos OH é consumida na reação. Em um estudo semelhante, Cardoso et al. (2018) estudaram a adsorção de CO₂ na superfície de ZIF-8/TiO₂ NT e os resultados de FTIR e DRIFTS confirmaram a interação entre as moléculas de CO₂ e o compósito ZIF-8/TiO₂ NT.

As frequências de absorção de infravermelho e as atribuições vibracionais correspondentes estão representadas na Tabela 2. A adsorção do metano no Ti/TiO₂ é de extrema relevância, uma vez que, após a excitação, os elétrons e lacunas da superfície do semicondutor podem interagir com as moléculas adsorvidas, resultando na sua redução e/ou oxidação.

Quadro 1 - Frequências de absorção de infravermelho e atribuições vibracionais experimentais do Ti/TiO₂ nanoestruturado

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
3000 e 3600	O—H	Praveen et al. (2014) Valentim; Tavares; da Silva (2014) Renuka; Nikhila (2016)
2850	C—H	Barbosa (2007)
2900	C—H	Barbosa (2007)
1640	O—H	Praveen et al. (2014)
1500	Ti—O	León et al. (2017) Neto et al. (2017)
400 e 1000	Ti—O—Ti	Wang et al. (2013c) Valentim; Tavares; da Silva (2014) Chellappa et al. (2015) Renuka; Nikhila (2016) Neto et al. (2017)
463,88	Fase anatase	Praveen et al. (2014)

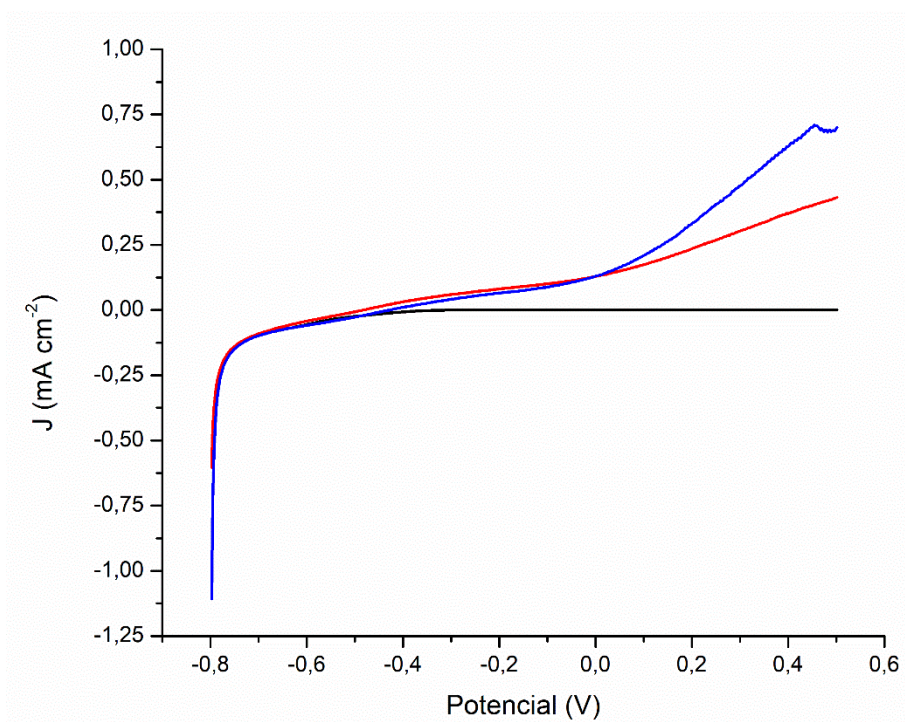
4.1.3 Caracterização eletroquímica do Ti/TiO₂

As análises de fotocorrente *versus* potencial, realizadas para verificar a fotoatividade do semicondutor, podem ser visualizadas na Figura 12, onde obteve-se voltamogramas indicando o comportamento do semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado em meio de Na₂SO₄ 0,1 M com e sem irradiação UV-Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W e 250 W, para fins de comparação, condições claro e escuro.

Ao analisar as curvas, nos potenciais mais positivos que -0,35 V, observa-se um aumento da corrente quando o semicondutor é ativado com irradiação UV-Vis com as lâmpadas de 125 e 250 W em comparação com a curva sem irradiação UV-Vis. Esse aumento é mais pronunciado em torno de +0,1 V, levando a uma fotocorrente mais elevada. Isso indica que, sob irradiação UV com $\lambda \leq 380$ nm, há a separação dos pares de e⁻/h⁺ na superfície do material devido a ativação do semicondutor por irradiação UV com energia maior do que sua energia de *band gap*. Sendo assim, escolheu-se as regiões de potenciais de -0,1 V, +0,1 V e + 0,15 V para as reações fotoeletrocatalíticas.

Esse resultado indica a fotoatividade do semiconductor enquanto catalisador para as reações fotoeletrocatalíticas pois a separação dos pares e^-/h^+ é mais eficiente sob a ação conjunta da aplicação de luz e potencial. Além disso, confirma que o semiconductor sintetizado de Ti/TiO₂ é um semiconductor tipo n , pois, normalmente, sob irradiação UV, um semiconductor tipo n produz uma fotocorrente anódica nos potenciais mais positivos, o que não é observado para a curva sem irradiação UV (BRUGNERA et al., 2010).

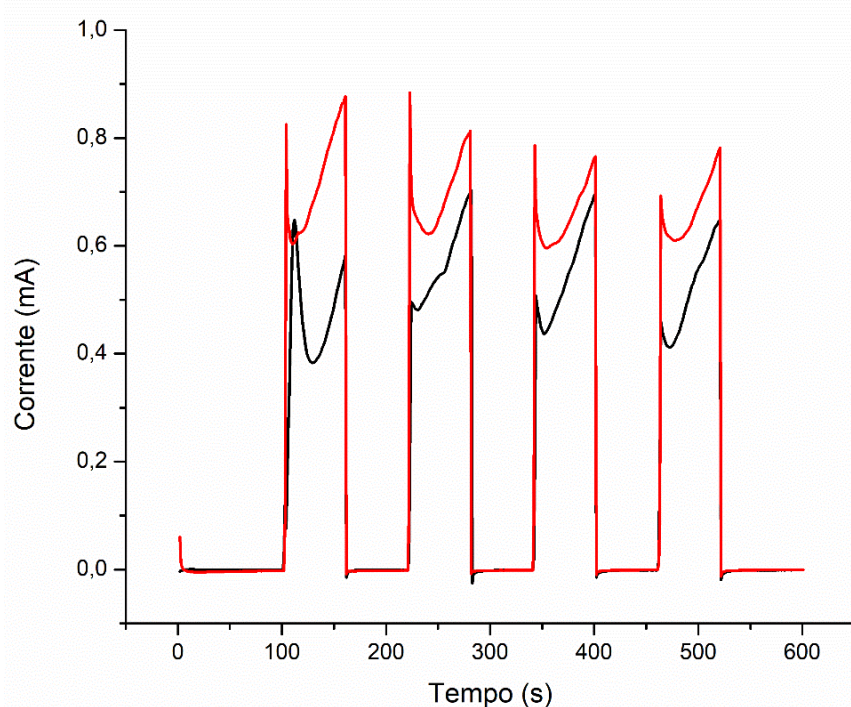
Figura 12 – Curvas de fotocorrente *versus* potencial em meio de Na₂SO₄ 0,1 M para o semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado — sem irradiação UV-Vis, — com irradiação UV-Vis de 125 W e — com irradiação UV-Vis de 250 W



Ao comparar as curvas com irradiação UV-Vis com as lâmpadas de 125 e 250 W, observa-se que ao aumentar a potência da lâmpada, há um aumento da fotocorrente na região anódica, indicando que há uma melhor separação dos pares de e^-/h^+ na superfície do material, ou seja, uma transferência de elétrons mais eficiente e uma menor recombinação desses pares formados. Esse comportamento pode ser atribuído principalmente ao maior número de fótons que atingem a superfície do eletrodo quando a potência da lâmpada é maior, promovendo uma geração de cargas (e^-/h^+) mais elevada (GUARALDO; ZANONI, 2013).

Com o objetivo de aprofundar a investigação dos efeitos mencionados, foram realizadas análises para verificar as propriedades eletrônicas do semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado por meio de ensaios de fotocorrente *versus* tempo com e sem irradiação UV/Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W e 250 W, para posterior comparação. A figura 13 apresenta o desempenho do semiconductor sintetizado em solução de Na₂SO₄ a 0,1 V, onde verifica-se acentuado aumento e diminuição da corrente com a luz ligada e desligada indicando boa qualidade de resposta óptica e reprodutibilidade para os diferentes ciclos (XU et al., 2014).

Figura 13 – Propriedades eletrônicas do semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado em meio de Na₂SO₄ 0,1 M a +0,1 V sem e com irradiação UV-Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de — 125 W e — 250 W



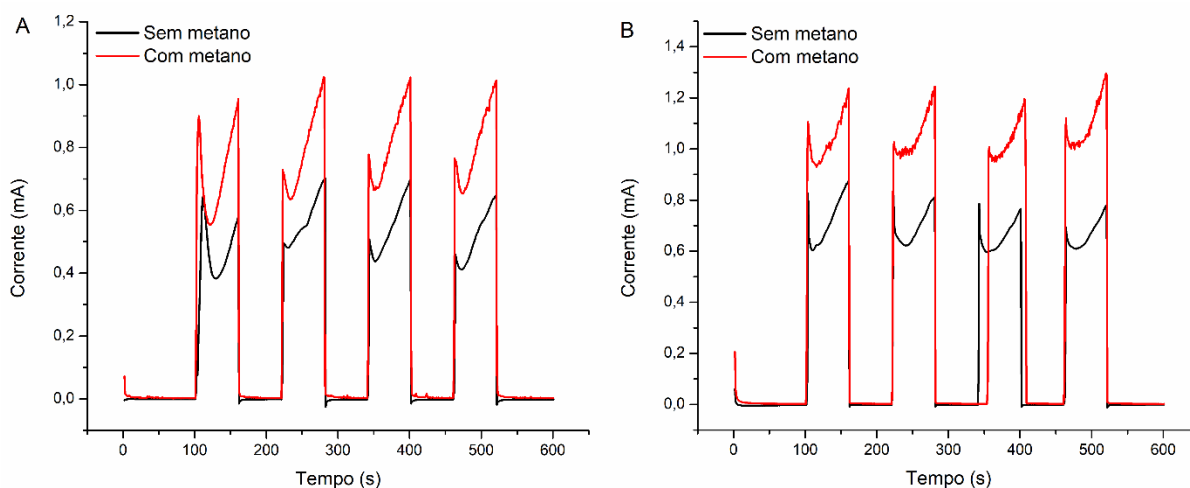
Nas condições sob irradiação, após o acentuado aumento da corrente, observa-se um decaimento ao longo tempo seguido de um novo aumento, indicando um início clássico de recombinação seguido de nova fotogeração dos pares de e^-/h^+ (TSUCHIYA et al., 2007). De acordo com a literatura, o acentuado aumento da fotocorrente é determinado principalmente pela eficiência da separação de pares de e^-/h^+ na superfície do material (WU et al., 2015). Ou seja, sob irradiação os elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor o *band gap* de energia do semiconductor e são transferidos para a banda de condução, onde ocorrem reações

de redução, e nas condições sem irradiação, há a recombinação dos pares de e^-/h^+ do Ti/TiO₂, levando a diminuição da corrente (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014).

Ao comparar as curvas com irradiação UV-Vis com as lâmpadas de 125 (linha preta) e 250 W (linha vermelha), observa-se que o aumento da potência da lâmpada resultou em um aumento da fotocorrente gerada. Esse resultado confirma a separação mais eficiente dos pares de e^-/h^+ na superfície do material em função do maior número de fótons que atingem a superfície do eletrodo quando a potência da lâmpada é maior (GUARALDO; ZANONI, 2013). Assim, a resposta fotoeletroquímica melhorada pode ser atribuída à separação mais eficiente das cargas foto geradas e a minimização da recombinação dos pares de e^-/h^+ .

Após, foram realizadas análises para verificar as propriedades eletrônicas do semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado por meio de ensaios de fotocorrente *versus* tempo com e sem irradiação UV/Vis (Figura 14) com lâmpadas de vapor de mercúrio de (A) 125 W e (B) 250 W na presença de metano.

Figura 14 – Propriedades eletrônicas do semiconductor de Ti/TiO₂ nanoestruturado em meio de Na₂SO₄ 0,1 M a +0,1 V sem e com irradiação UV-Vis com lâmpadas de vapor de mercúrio de (A) 125 W e (B) 250 W na presença e ausência de CH₄

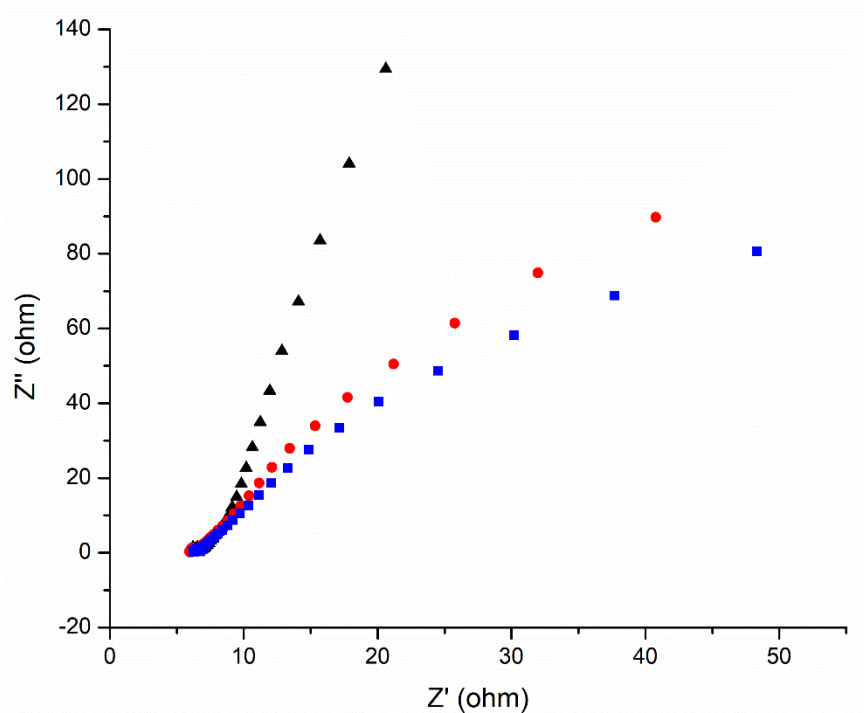


Ao comparar o comportamento do semiconductor na presença (linha vermelha) e ausência (linha preta) de CH₄ nas condições sob irradiação com as lâmpadas de 125 e 250 W, observa-se que a fotocorrente obtida para o Ti/TiO₂ nanoestruturado na presença de CH₄ é aproximadamente 1,5 vezes maior do que a fotocorrente obtida

para o Ti/TiO₂ nanoestruturado na ausência de CH₄. Esse resultado indica que, na presença de CH₄, a recombinação dos pares de e⁻/h⁺ fotogerados é minimizada pois o metano está sendo oxidado por meio da reação com as lacunas fotogeradas na banda de valência após a excitação dos elétrons à banda de condução (BESSEGATO et al., 2015).

Para elucidar ainda mais a eficiência da separação e transferência dos pares de e⁻/h⁺ fotogerados, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizados para investigar as propriedades fotoelétricas do Ti/TiO₂. Em teoria, o raio do arco no gráfico EIE Nyquist representa a resistência à transferência de elétrons e, com isso, quanto menor o raio do arco melhor a eficiência de separação e transferência dos pares de e⁻/h⁺ fotogerados (ZHAO et al., 2019). Os resultados da EIE para o eletrodo de Ti/TiO₂ nanoestruturado com e sem irradiação UV com as lâmpadas de 125 e 250 W estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Espectroscopia de impedância eletroquímica do eletrodo de Ti/TiO₂ nanoestruturado ▲ sem irradiação UV-Vis, ● com irradiação UV-Vis de 125 W e ■ com irradiação UV-Vis de 250 W e



Ao analisar os resultados, observa-se que, sob irradiação UV os raios dos arcos são menores do que o raio do arco sem irradiação UV, indicando que estes possuem a menor resistência a transferência de carga na superfície do eletrodo. Ou seja, sob

irradiação, há um aumento na eficiência de geração, separação e transferência dos pares de e^-/h^+ fotogerados na superfície do semicondutor (LI et al., 2016; WANG et al., 2016; ZHAO et al., 2019). Além disso, observa-se que o raio do arco sob irradiação UV com a lâmpada de 250 W é menor do que o raio do arco sob irradiação UV com a lâmpada de 125 W, indicando a menor resistência a transferência de elétrons com o aumento da potência da lâmpada em função do maior número de fótons que atingem a superfície do eletrodo, que promovem um aumento na transferência de cargas (e^-/h^+) (GUARALDO; ZANONI, 2013). Esses resultados indicam a fotoatividade do semicondutor de Ti/TiO₂, sendo este uma boa opção para as reações fotoeletrocatalíticas.

4.1.4 Conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO₂

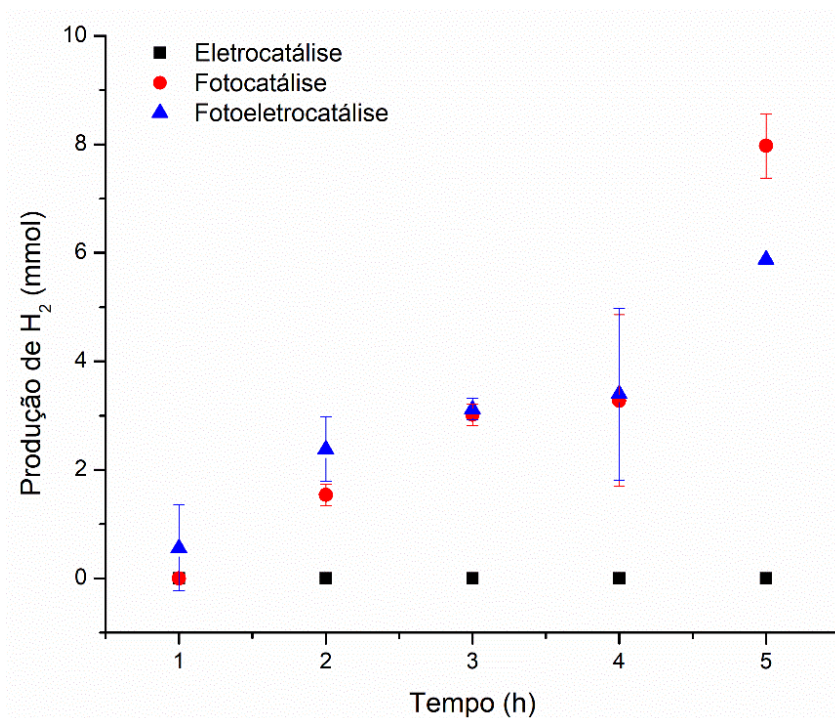
Após a caracterização, a atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado foi avaliada através de experimentos de conversão de biometano em hidrogênio por meio das técnicas de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise. A Figura 16 apresenta a produção de hidrogênio ao longo de cinco horas de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise com aplicação de, respectivamente, -0,1V, 125 W e -0,1V + 125W.

Ao analisar a figura, observa-se que a EC com aplicação de -0,1 V não foi eficiente para a conversão de biometano em hidrogênio, enquanto que a FC e a FEC apresentaram altos rendimentos de H₂ pois, como foi observado na Figura 12, nos potenciais testados nos ensaios de fotocorrente, não há a separação dos pares de e^-/h^+ na superfície do Ti/TiO₂ sem a ativação do semicondutor com irradiação UV. Além disso, observa-se que a concentração de H₂ aumenta linearmente com o passar do tempo, sendo que após 5 horas de reação, a FC apresentou o melhor rendimento para a conversão de biometano em hidrogênio em comparação com a FEC.

Esses resultados indicam que, nas condições estudadas, a ativação do semicondutor foi mais eficiente na captação da luz UV por meio da fotocatalise, ou seja, sob irradiação, a absorção de fótons na superfície do eletrodo leva a uma maior separação das cargas (GUARALDO; ZANONI, 2013). Assim, a resposta fotoquímica

melhorada pode ser atribuída à separação mais eficiente das cargas fotogeradas e a minimização da recombinação dos pares de e^-/h^+ , que pode estar ocorrendo nos processos de EC e FEC com a aplicação de $-0,1V$.

Figura 16 – Produção de hidrogênio através da conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em meio aquoso de Na_2SO_4 com a aplicação de, respectivamente, $-0,1V$, $125 W$ e $-0,1V + 125 W$

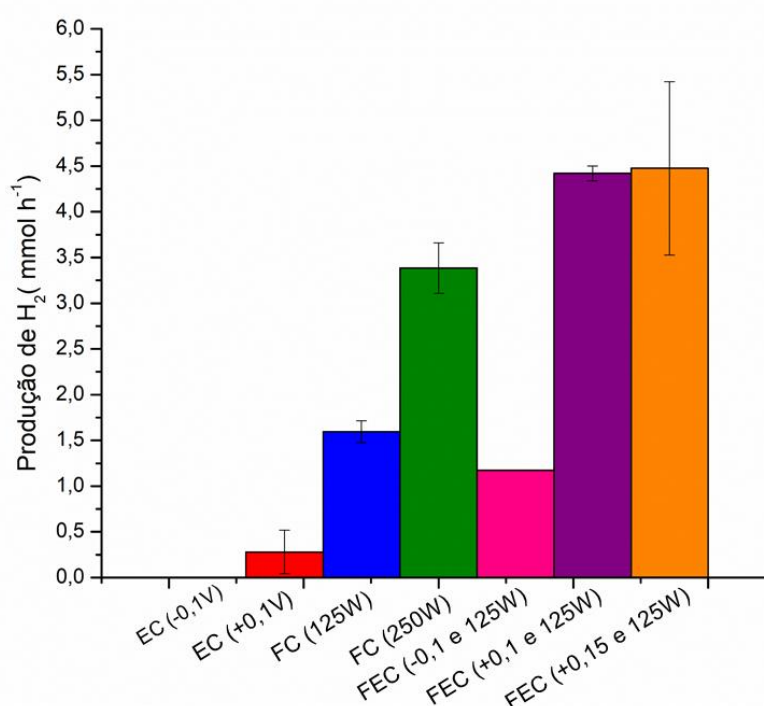


A conversão fotocatalítica de metano em hidrogênio em meio aquoso sobre TiO_2 carregado com platina foi estudado por Yu, Shao e Li (2017). Os resultados obtidos neste estudo indicaram que a produção fotocatalítica de H_2 é cerca de 3 vezes maior na presença de metano em comparação com a divisão fotocatalítica da água na ausência de metano. Esse resultado confirmou experimentalmente a capacidade do CH_4 de produzir H_2 , sendo que a concentração máxima obtida foi de $0,18 \text{ mmol}$ de H_2 sobre TiO_2 carregado com 1,5% de platina.

A produção fotocatalítica de hidrogênio sobre os nanotubos de Ti/TiO_2 apresentada aqui após 5 horas de reação foi de $7,97 \text{ mmol}$ e esse resultado é bem maior do que o obtido por Yu, Shao e Li (2017), indicando assim a fotoatividade do semicondutor desenvolvido neste estudo para as reações de conversão biometano em hidrogênio em meio aquoso.

Com o objetivo de aumentar a concentração de hidrogênio obtido a partir da conversão do biometano, novos experimentos de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise foram realizados onde estudou-se a variação do potencial aplicado entre os eletrodos e a potência da lâmpada utilizada. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de EC, FC e FEC com a utilização de diferentes parâmetros experimentais.

Figura 17 – Comparação dos diferentes parâmetros estudados na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio



Ao analisar os resultados apresentados na Figura 17, observa-se que, em ambos os casos, o potencial aplicado entre os eletrodos e a potência da lâmpada apresentam papel crucial na eficiência eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de conversão de biometano em hidrogênio, como descrito anteriormente, pois a taxa de transferência de e^-/h^+ depende fortemente do potencial externo aplicado e da intensidade da luz aplicada na superfície do semiconductor (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012). Aumentando a taxa de transferência de e^-/h^+ na superfície do semiconductor, maior será a quantidade de elétrons e lacunas disponíveis para as reações de redução e de oxidação.

Na conversão eletrocatalítica a +0,1 V, a concentração de H₂ obtida foi de $0,28 \pm 0,2$ mmol h⁻¹, enquanto que com a aplicação de -0,1 V não houve produção de

H₂ a partir do biometano. No processo fotocatalítico, o aumento na potência da lâmpada utilizada para 250W resultou em um aumento na concentração de H₂ ($3,38 \pm 0,2$ mmol h⁻¹) de cerca de 2 vezes maior do que com a lâmpada de 125 W. E no processo fotoeletrocatalítico, a variação no potencial aplicado de -0,1 V para +0,1 V com irradiação UV de 125 W resultou na produção de $4,42 \pm 0,079$ mmol h⁻¹ de H₂, 3,7 vezes maior em relação ao potencial de -0,1 V. No entanto, a variação do potencial de +0,1 V para +0,15 V no processo fotoeletrocatalítico não apresentou diferença na concentração de H₂.

Dentre os processos estudados, a fotoeletrocatalise com aplicação de +0,1 V e 125 W foi a técnica que apresentou o maior rendimento em termos de geração de hidrogênio a partir da conversão de biometano. Este resultado indica que a separação de pares e⁻/h⁺ é mais eficiente sob a ação conjunta da aplicação de luz e potencial pois na fotoeletrocatalise a recombinação das cargas é menor e indica a fotoatividade do Ti/TiO₂ nanoestruturado enquanto catalisador para as reações fotoeletrocatalíticas.

Para confirmar o papel do metano na produção de H₂, experimentos de fotoeletrocatalise em meio aquoso foram realizados sem a inserção de gás no reator na melhor condição experimental relatada acima. A concentração de H₂ obtida foi de $0,61 \pm 0,2$ mmol h⁻¹, 7,2 vezes menor do que a concentração obtida no processo de FEC contendo biometano. Esse resultado confirmou experimentalmente a capacidade do CH₄ de produzir H₂ e está de acordo com o obtido por Yu, Shao e Li (2017), que obtiveram uma produção fotocatalítica de H₂ cerca de 3 vezes maior na presença de metano em comparação com a divisão fotocatalítica da água na ausência de metano.

Esses resultados são de extrema relevância, uma vez que a conversão de metano em hidrogênio se tornou uma das alternativas mais promissoras dos últimos anos na busca por energias renováveis que sejam altamente energéticas, eficientes e que reduzam a emissão de gases poluentes na atmosfera. Além disso, os resultados demonstram a fotoatividade do semicondutor sintetizado, sendo este considerado como um bom material para as reações de conversão fotoeletrocatalíticas de biometano em hidrogênio.

4.2 Redução fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás sobre eletrodos de Ti/TiO₂ modificados com óxido de cobre

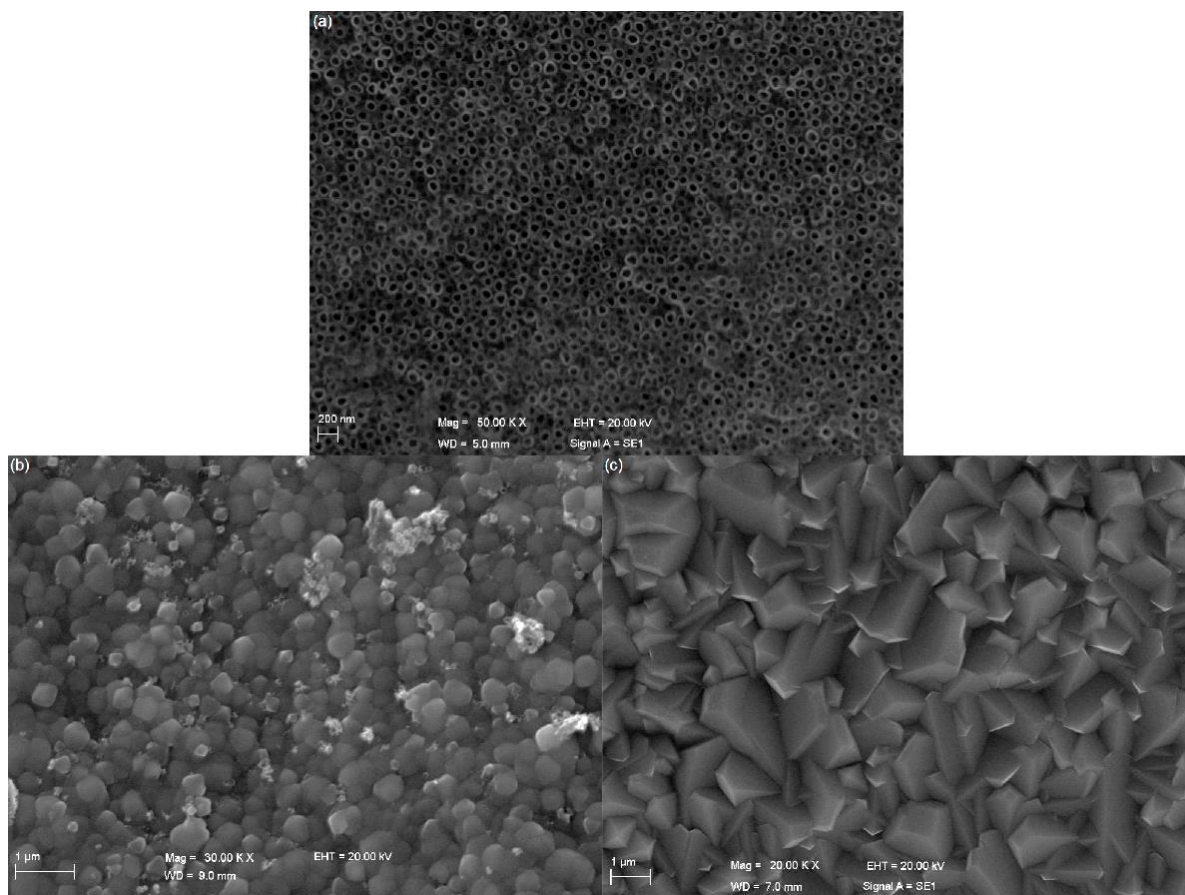
4.2.1 Caracterização morfológica do Ti/TiO₂ modificado com óxido de cobre à 25°C e 65°C

A morfologia superficial dos semicondutores de Ti/TiO₂ antes (a) e após a deposição eletroquímica de óxido de cobre à 25°C (b) e 65°C (c) está apresentada na Figura 18. Em ambas as imagens se observa um recobrimento total dos nanotubos de TiO₂ após a deposição eletroquímica de óxido de cobre nas diferentes temperaturas. Após a deposição a 25°C (Figura 18b), há o recobrimento dos nanotubos de Ti/TiO₂ com partículas de óxido de cobre de formato esférico, com comprimento médio de 0,41 µm, e após a deposição eletroquímica 65°C, Figura 18c, há a formação de partículas de óxido de cobre de geometria piramidal com comprimento médio de 1,14 µm sobre os nanotubos de Ti/TiO₂.

Analisando as Figuras 18b e 18c, observa-se que há uma diferença na morfologia superficial dos eletrodos em função das diferentes temperaturas de deposição. De acordo com Sui et al. (2010), o óxido de cobre pode apresentar diferentes formas geométricas quando depositado em uma superfície e isso depende de parâmetros, tais como temperatura e tempo de reação, podendo se apresentar na forma de cubos, esferas, partículas octaédricas e com geometria piramidal. Com isso, as diferenças morfológicas dos semicondutores sintetizados podem ser explicadas em função das diferentes temperaturas de deposição eletroquímica de óxido de cobre.

Nos sistemas fotocatalíticos de TiO₂, as espécies de cobre ativas são os óxidos de cobre (Cu₂O, CuO) e cobre metálico. A maior atividade fotocatalítica é atribuída ao Cu₂O pois, apesar do CuO ter o menor *band gap* de energia, as posições das bandas de condução e de valência são insuficientes para catalisar a produção de radicais hidroxila e superóxido, o que limita a eficiência do CuO para as reações de oxidação e redução fotocatalíticas (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017).

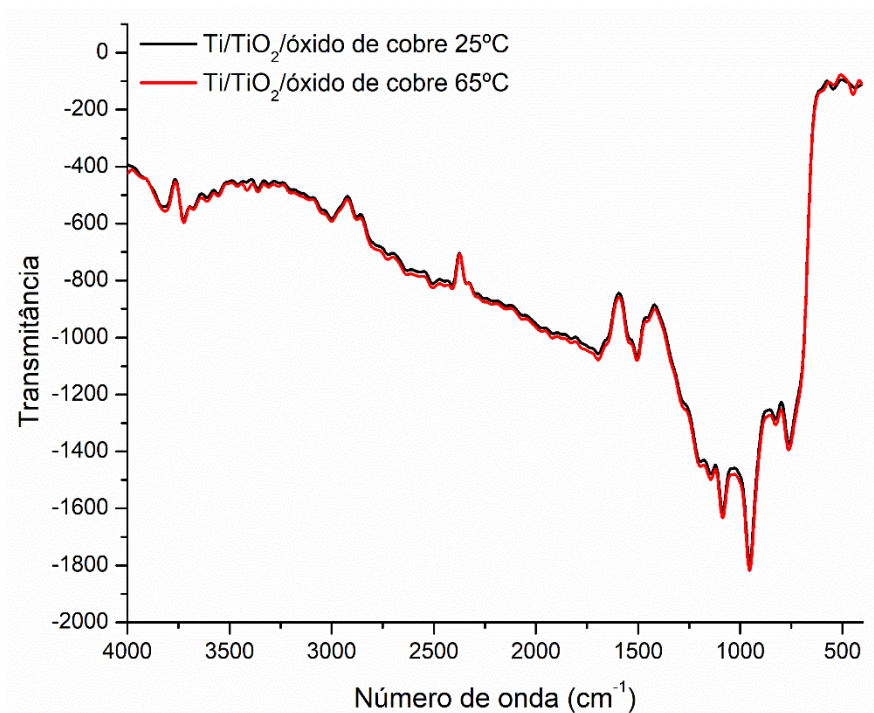
Figura 18 – (a) Morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO₂-NTS, aumento de 50.000 vezes (b) morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C, aumento de 30.000 vezes e (c) morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C, aumento de 20.000 vezes



Com base na literatura (GOLDEN et al., 1996; JIN et al., 2017), é importante destacar que a deposição eletroquímica de óxido de cobre na superfície dos nanotubos de TiO₂, realizada em diferentes condições (incluindo a temperatura), pode formar óxidos com diferentes estados de oxidação do cobre, como CuO (Cu²⁺) e Cu₂O (Cu⁺), sendo que nas condições experimentais utilizadas no presente estudo, em função do potencial aplicado e temperaturas utilizadas (JOHAN et al., 2011; WANG; ZHANG; QIU, 2011) a formação preferencial é a do Cu₂O.

Esse resultado é confirmado por análises de FTIR, onde na análise dos espectros dos filmes de óxido de cobre depositados sobre o Ti/TiO₂ a 25°C e 65°C apresentados na Figura 19, existe uma banda em 650 cm⁻¹, atribuído ao Cu₂O (JOHAN et al., 2011).

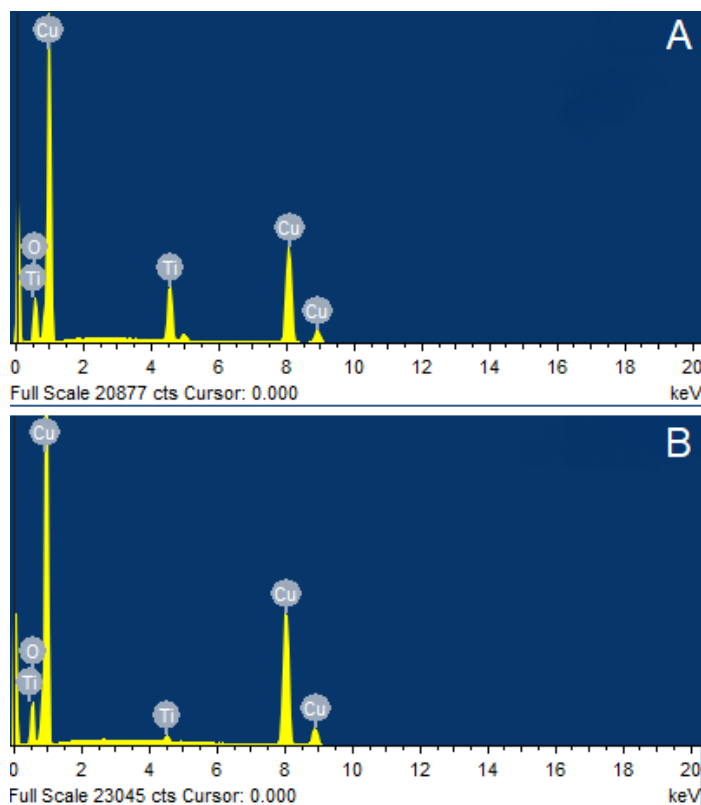
Figura 19 – FTIR-ATR para os semicondutores de Ti/TiO₂ modificado com óxido de cobre



A composição do semicondutor foi confirmada através da análise de EDS e os resultados estão apresentados na Figura 20. A análise dos espectros evidencia a presença de picos atribuídos ao cobre, titânio e oxigênio para os eletrodos sintetizados a 25°C e 65°C, sendo que a porcentagem em massa dos elementos presentes na superfície do semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C foi de 65,77% \pm 0,76 de Cu, 22,79% \pm 0,13 de O₂ e 11,44% \pm 0,90 de Ti e para o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado a 65°C foi de 83,97% \pm 0,42 de Cu e 17,79% \pm 0,46 de O₂ e 1,24% \pm 0,014 de Ti.

Além disso, a espessura da camada de óxido depositada sobre o Ti/TiO₂ foi determinada, sendo que para o eletrodo à 25°C a espessura foi de 1,34 μ m e para o eletrodo à 65°C foi de 5,14 μ m. Esses resultados indicam que além das diferenças morfológicas em função das diferentes temperaturas de deposição de óxido de cobre, há uma maior deposição de cobre na superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ quando a temperatura da solução de deposição eletroquímica é maior.

Figura 20 – (A) Morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C e (B) Morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C



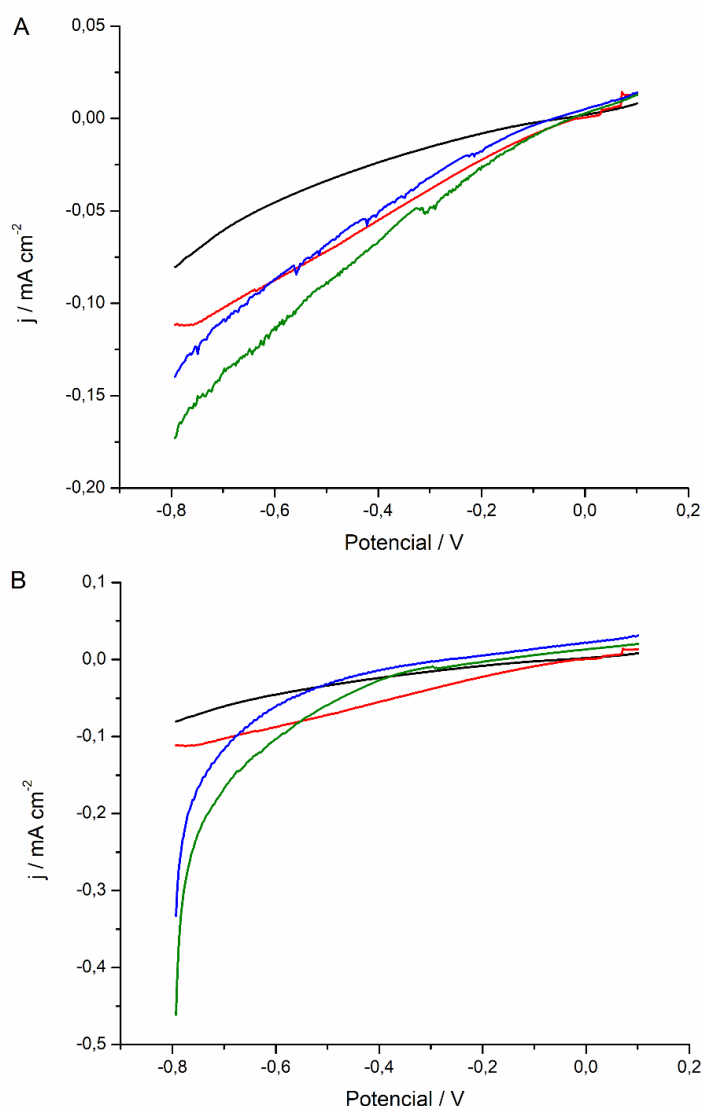
4.2.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C

As análises de fotocorrente *versus* potencial podem ser visualizadas na Figura 21, onde obteve-se voltamogramas indicando o comportamento do Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C em meio Na₂SO₄ 0,1 M, na presença e ausência de irradiação UV (nas condições de claro e escuro) e na presença e ausência de (A) CO₂ e (B) biogás.

Ao comparar as curvas nas condições claro e escuro, observa-se que, nos potenciais mais negativos, as curvas de evolução de hidrogênio são influenciadas pela redução da água no meio reacional, que ocorre em função dos elétrons gerados na superfície do eletrodo por meio da separação dos pares e⁻/h⁺ devido à ativação do semiconductor sob ação de irradiação UV. Na presença de CO₂ (Figura 21A), há uma variação nos valores de corrente medidos para potenciais menos negativos, o que

pode indicar uma redução preferencial do CO_2 em relação à água. Ao borbulhar biogás no meio (Figura 21B), também se observa uma variação das curvas na presença e ausência do gás, porém menos intensa em relação às curvas na presença do CO_2 , podendo ser devido à menor quantidade de CO_2 presente no meio.

Figura 21 – Curvas de fotocorrente *versus* potencial em meio de Na_2SO_4 0,1 M para o semicondutor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65°C , condições (A) — escuro, — claro, — escuro com CO_2 e — claro com CO_2 e (B) — escuro, — claro, — escuro com biogás e — claro com biogás, $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$



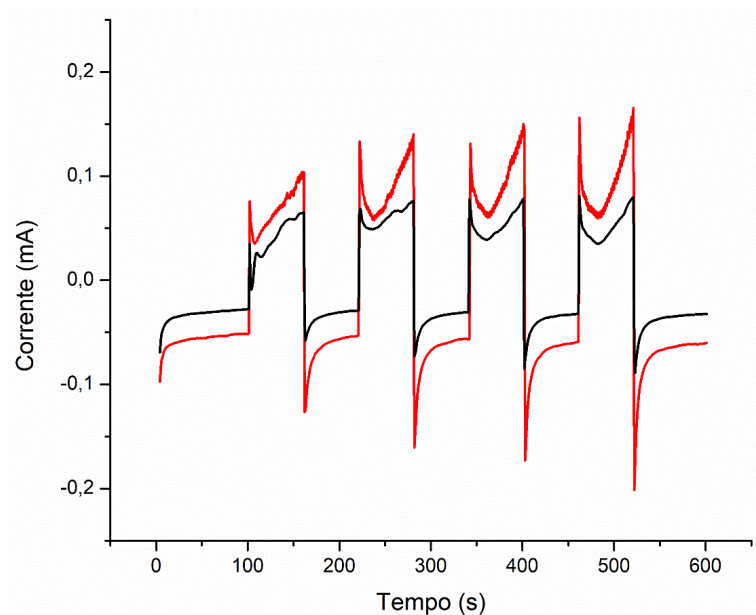
Estes resultados indicam a fotoatividade do semicondutor para as reações de redução do CO_2 e do biogás. Esse comportamento é menos acentuado para o semicondutor sintetizado à 25°C e isso pode estar relacionado com as diferentes morfologias de óxido de cobre formadas na superfície do semicondutor de Ti/TiO_2 em

função das diferentes temperaturas de deposição eletroquímica, além da maior quantidade de óxido presente quando a deposição é realizada à 65°C.

Com isso, esses resultados indicam que o semicondutor modificado com óxido de cobre à 65°C possui maior atividade fotocatalítica, em função da estrutura piramidal, em relação ao semicondutor modificado com óxido de cobre à 25°C. Além disso, os resultados estão de acordo com o descrito na literatura (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017; PASTRIÁN et al., 2018), que indicam que diferentes óxidos formados apresentam diferentes atividades fotocatalíticas.

Os efeitos mencionados foram investigados por meio de análises de fotocorrente *versus* tempo com e sem irradiação UV/Vis para verificar as propriedades eletrônicas do semicondutor de Ti/TiO₂ modificado com óxido de cobre a 25°C e 65°C. A Figura 22 apresenta o desempenho dos semicondutores sintetizados em meio de Na₂SO₄ a -0,1 V, onde verifica-se acentuado aumento e diminuição da corrente com a luz ligada e desligada indicando boa qualidade de resposta óptica e reprodutibilidade para os diferentes ciclos (XU et al., 2014).

Figura 22 – Propriedades eletrônicas dos semicondutores de — Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C e — Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C em meio de Na₂SO₄ 0,1 M a -0,1 V sem e com irradiação UV-Vis



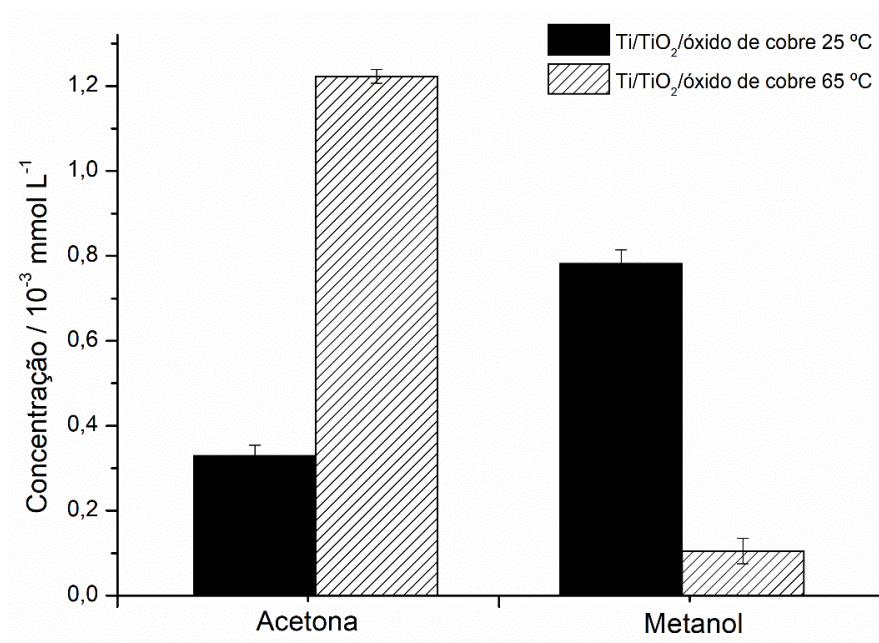
Esses resultados indicam a fotoatividade dos semicondutores pois, sob irradiação, há um rápido aumento da corrente que ocorre devido a separação dos

pares de e^-/h^+ na superfície do material (WU et al., 2015). No entanto, observa-se que a fotocorrente do eletrodo de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C é cerca de 1,8 x maior do que para o eletrodo de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C. Esse resultado pode ser atribuído à separação mais eficiente das cargas fotogeradas e a minimização da recombinação dos pares de e^-/h^+ com a utilização do semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C, que levam a uma fotocorrente mais elevada e confirmam a maior atividade fotoeletrocatalítica do material (ZHANG et al., 2013).

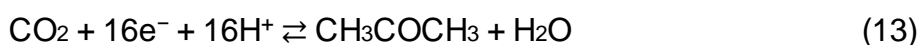
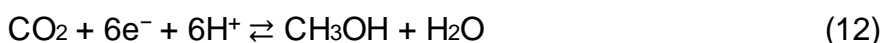
4.2.3 Conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás

Os produtos da redução fotoeletrocatalítica do CO₂ em meio de Na₂SO₄ 0,1 M sobre os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C sob influência de luz UV e potencial de -0,1 V estão apresentados na Figura 23. Acetona e metanol foram os produtos obtidos nas reações, sendo que para o semiconductor Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25°C a produção de metanol foi cerca de 2,5 vezes maior e para o semiconductor Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C a produção de acetona foi cerca de 12 vezes maior.

Figura 23 – Produção de acetona e metanol após 2h de redução fotoeletrocatalítica de CO₂



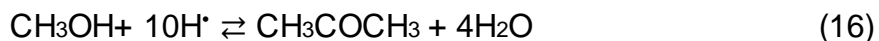
Múltiplas etapas estão envolvidas nas reações de redução fotoeletrocatalítica de CO₂, incluindo adsorção, transferência de elétrons e reações subsequentes (LIU; LI, 2014). A redução do CO₂ para a formação de metanol e acetona envolve a transferência de vários elétrons na reação e estão apresentadas a seguir. A formação preferencial desses produtos depende da atividade fotoeletrocatalítica dos semicondutores utilizados, do potencial aplicado e também da composição do eletrólito suporte (PERINI et al., 2019).



Além das diferenças morfológicas observadas, a deposição eletroquímica nas diferentes temperaturas resultou em semicondutores com diferentes atividades fotoeletrocatalíticas. Como discutido anteriormente, diferentes estruturas de óxidos formados (PASTRIÁN et al., 2018) podem apresentar diferentes atividades fotocatalíticas (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017) e, a partir dos resultados apresentados na Figura 23, percebe-se que o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65°C possui a maior atividade fotoeletrocatalítica e é mais eficiente em termos de geração de produtos. Isso porque a aplicação deste semicondutor levou à formação de produtos que exigem um maior número de elétrons para a sua geração (ULLAH et al., 2015). A eficiência faradaica específica para formação de acetona, a partir da utilização do eletrodo formado à 65°C, foi de 87% para as duas horas de reação fotoeletroquímica.

Segundo Brito et al. (2015) o radical CO₂^{•-} é o principal intermediário de redução do CO₂, seguido de reações de adição / protonação de elétrons. As reações de formação de metanol e acetona a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO₂ estão apresentadas a seguir. O mecanismo foi proposto de acordo com a literatura (GUARALDO et al., 2015; BRITO et al., 2017) e está baseado na transferência de e⁻ e H⁺. De acordo com Qi et al. (2018), o Cu₂O possui alta seletividade e preferência para a formação de metanol, então o mecanismo provável para a formação dos produtos obtidos é via metanol, que é considerado como um produto sacrificial que precisa ser formado inicialmente para posterior geração de acetona.

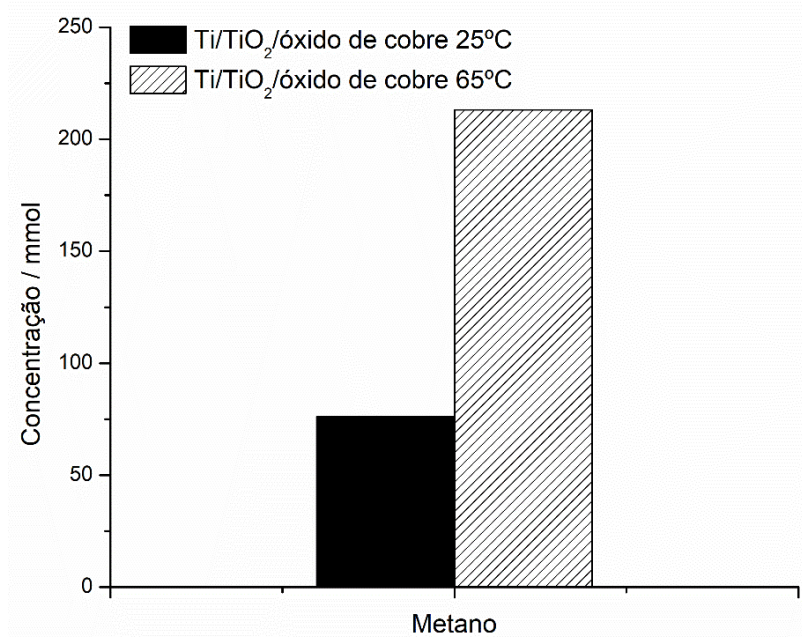




A redução fotoeletrocatalítica do CO_2 em produtos químicos de valor agregado é uma estratégia altamente promissora na busca por energias alternativas viáveis e de baixo impacto ambiental (PASSALACQUA; PERATHONER; CENTI, 2017). Os produtos obtidos na redução CO_2 através da técnica da FEC podem ser utilizados como combustíveis, sendo que o metanol pode ser utilizado como aditivo/substituto de combustíveis convencionais, como a gasolina (DEMIRBAS, 2007), e a acetona pode ser utilizada como aditivo para a gasolina (ELFASAKHANY, 2016) ou em misturas com butanol como combustível aditivo para o diesel convencional (ALGAYYIM et al., 2018).

Considerando que a formação de outros produtos gasosos poderia estar ocorrendo, a redução fotoeletrocatalítica do CO_2 foi realizada em meio aquoso e com sistema fechado. Metano foi o produto gasoso obtido após 2 horas de reação, sendo que para o semicondutor Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65°C a concentração de metano foi cerca de 2,8 vezes maior do que para o semicondutor Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 25°C .

Figura 24 – Produção de metano após 2h de redução fotoeletrocatalítica de CO_2

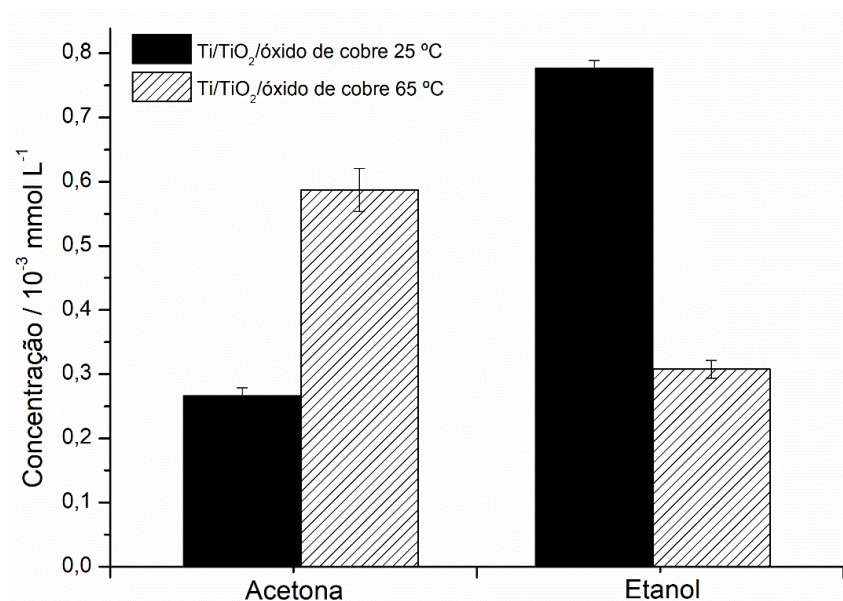


O metano, produto gasoso obtido a partir da redução do CO_2 , apresenta alto poder calorífico e pode ser utilizado como combustível para aquecimento, culinária, transporte e geração de eletricidade (XIE et al., 2018). Além disso, é o principal constituinte do biogás, mistura gasosa composta basicamente por metano e dióxido de carbono gerada pela digestão anaeróbica de microrganismos anaeróbios. O potencial energético do biogás é estabelecido em função da concentração de CH_4 contido no gás (LORA; VENTURI, 2012a) e, por isso, para aumentar sua eficiência energética, diversos processos são utilizados para converter biogás em biometano.

Com isso, outra possível aplicação para a conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 utilizando semicondutores de Ti/TiO_2 modificados com óxido de cobre pode ser o enriquecimento energético do biogás. Esse processo consiste na conversão do CO_2 presente na mistura gasosa em hidrocarbonetos de interesse energético, como metano, aumentando assim a eficiência energética do biogás e reduzindo as emissões de CO_2 na atmosfera (GATTRELL; GUPTA; CO, 2007).

A partir disso, estudou-se a conversão fotoeletrocatalítica de biogás em produtos de interesse energético em meio aquoso sobre os semicondutores de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizados à 25°C e 65°C . Acetona e etanol foram os produtos obtidos na reação e estão apresentados na Figura 25. Para o semicondutor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 25°C a formação de etanol foi cerca de 2,9 vezes maior em comparação com a quantidade de acetona formada e para o semicondutor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65°C a formação de acetona foi cerca de 1,9 vezes maior em relação à formação de etanol. A proporção dos produtos formados com o uso dos diferentes semicondutores foi semelhante aos obtidos na reação de redução de CO_2 , no entanto, na reação com o biogás não foi observado a produção de metanol após duas horas de fotoeletrocatalise.

Figura 25 – Produção de acetona e etanol após 2h de redução fotoeletrocatalítica do biogás

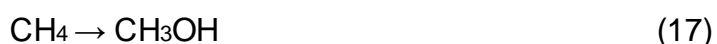


Esses resultados demonstram que a formação de acetona provavelmente ocorreu a partir da conversão do CO₂ presente na mistura gasosa do biogás, conforme apresentado na reação 13. Além disso, corroboram com a discussão anterior sobre a maior atividade fotoeletrocatalítica do semiconductor sintetizado à 65°C que levou à formação preferencial de um produto que exige um maior número de elétrons para a sua formação (PERINI et al., 2019). No entanto, a produção de acetona a partir do biogás foi 2 vezes menor do que a partir do CO₂, indicando que o metano presente na mistura, e a menor quantidade de CO₂, pode ter papel fundamental na formação dos produtos, isso porque a formação de etanol não foi observada na conversão fotoeletrocatalítica do CO₂.

Há na literatura relatos da produção de etanol a partir da redução do CO₂ ou a partir da conversão do metano (ZUO; PENG; HUANG, 2016; MA et al., 2017; OKOLIE et al., 2017; YUAN; YANG; HAO, 2019) e, em ambos os casos, um dos intermediários reportados é o metanol (MA et al., 2017). Na conversão fotoeletrocatalítica do biogás a formação de metanol não é observada após duas horas de reação, nem em tempos intermediários de 30 minutos e 1 hora, pois este é formado em etapas iniciais, nos primeiros instantes da reação, como já observado em outros trabalhos da literatura (BRITO et al., 2015), sendo posteriormente consumido na formação de etanol. Além disso, cabe ressaltar que no sistema estudado com a presença de biogás, há maior

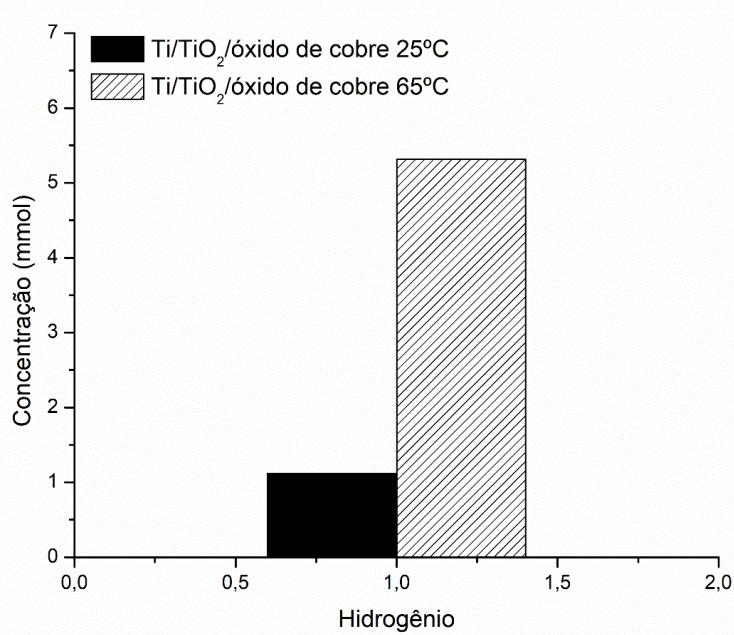
número de carbonos disponíveis, e, portanto, a disponibilidade de CH_3 é maior, em função da concentração de metano presente.

Com isso, sugere-se que a formação de etanol a partir da reação fotoeletrocatalítica do biogás ocorre preferencialmente a partir do metano presente na mistura gasosa, sendo que o metanol é considerado o principal intermediário de reação que precisa ser formado inicialmente para posterior geração do etanol, conforme apresentado nas reações 17 e 18 (MA et al., 2017).



Considerando que o metano teve papel fundamental na formação dos produtos da conversão fotoeletrocatalítica do biogás, novos ensaios foram realizados em meio aquoso e com sistema fechado para analisar a possibilidade de formação de produtos gasosos. Hidrogênio e dióxido de carbono foram os produtos gasosos obtidos após 2 horas de reação, sendo que para o semicondutor $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{óxido de cobre}$ sintetizado à 65°C a concentração de hidrogênio foi cerca de 4,75 vezes maior do que para o semicondutor $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{óxido de cobre}$ sintetizado à 25°C .

Figura 26 – Produção de hidrogênio após 2h de redução fotoeletrocatalítica do biogás



Há na literatura relatos de que o metano pode ser convertido por reforma fotocatalítica a vapor em hidrogênio (YULIATI; YOSHIDA, 2008; SHIMURA et al., 2010;

CHEN et al., 2016b) conforme representado na equação 19 (YU et al., 2019). Esse resultado é de extrema relevância, uma vez que o hidrogênio é um combustível altamente energético e eficiente e sua produção, a partir de matérias primas renováveis, se tornou um dos grandes desafios dos últimos anos.



Com isso, as reações de conversão fotoeletrocatalítica de CO_2 e biogás sobre semicondutores de Ti/TiO_2 /óxido de cobre em produtos combustíveis de interesse energético (XIE et al., 2018) são estratégias promissoras para evitar o acúmulo de CO_2 na atmosfera e para aumentar a eficiência energética do biogás. Além disso, outra possível aplicação pode ser a conversão do CO_2 após a purificação do biogás, que consiste em aumentar a concentração de CH_4 da mistura gasosa e eliminar o CO_2 . Assim, o CO_2 pode ser armazenado e convertido em produtos de interesse a partir da técnica da fotoeletrocatalise, evitando assim sua liberação na atmosfera.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse estudo são de extrema relevância em termos de produção de energia alternativa, uma vez que contribuem na busca por materiais e técnicas eficientes, que possuam alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada para o campo da fotoeletrocatalise. A aplicação dos semicondutores na fotoconversão de biometano em hidrogênio e na redução do CO₂ presente no biogás em produtos combustíveis e de interesse industrial contribui na busca por opções energéticas alternativas que sejam eficientes, viáveis, de baixo impacto ambiental e que garantam o fornecimento de energia.

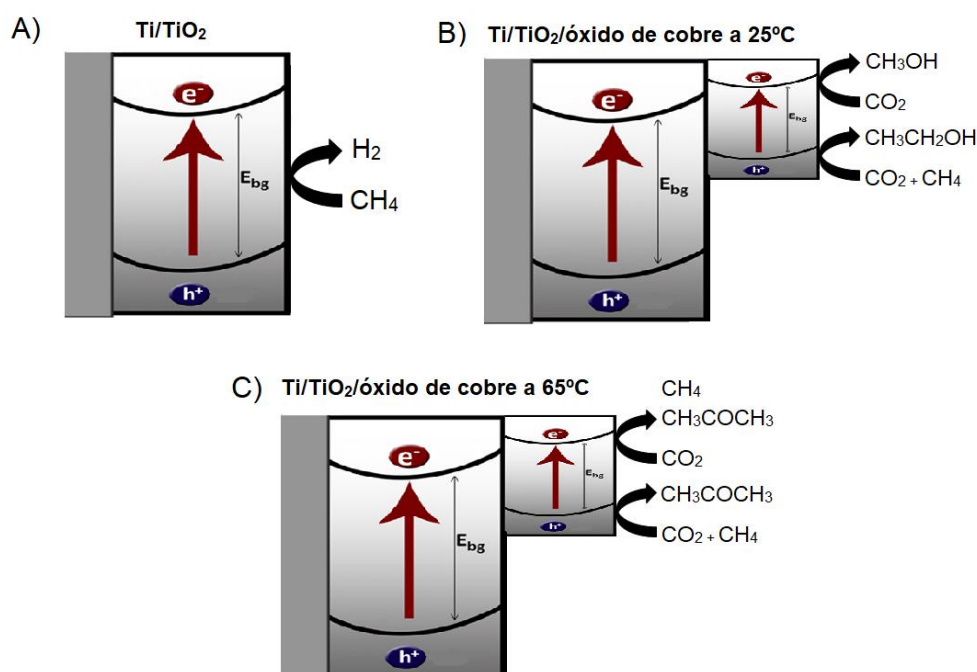
Dentre as técnicas utilizadas, a fotoeletrocatalise se mostrou mais eficiente em termos de geração de hidrogênio a partir da conversão do biometano sobre o semicondutor nanoestruturado de Ti/TiO₂ pois, nas condições testadas, apresentou ótimo rendimento de produção de hidrogênio em comparação com as técnicas de eletrocatalise e fotocatalise e também em comparação com outros estudos da literatura (YU; SHAO; LI, 2017).

Ao comparar os resultados obtidos, em termos de geração de hidrogênio e de outros produtos combustíveis a partir da conversão fotoeletrocatalítica do biometano e da redução fotoeletrocatalítica do biogás, observa-se que a aplicação do semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado foi mais eficiente para a produção de hidrogênio a partir da conversão fotoeletrocatalítica do biometano em comparação com os semicondutores de Ti/TiO₂ modificados com óxido de cobre a 25°C e a 65°C, que foram mais eficientes na geração de outros produtos combustíveis a partir da redução fotoeletrocatalítica do biogás, tais como metano, metanol, etanol e acetona.

Esses resultados indicam as diferentes atividades fotoeletrocatalíticas dos semicondutores utilizados, que apresentaram rendimentos diferentes em termos de geração de hidrogênio e de outros produtos combustíveis a partir da conversão do biometano e da redução do CO_2 e do biogás através da fotoeletrocatalise. Vale ressaltar que a escolha do semiconductor fotoeletrocatalítico e da aplicação depende das necessidades e da viabilidade para os processos atuais. A Figura 27 apresenta um esquema resumido da formação preferencial dos produtos combustíveis a partir das reações fotoeletrocatalíticas de conversão do biometano, CO_2 e biogás sobre os semicondutores de Ti/TiO_2 e $\text{Ti/TiO}_2/\text{óxido de cobre}$ a 25°C e 65°C .

Os semicondutores estudados apresentaram diferentes seletividades nas reações fotoeletrocatalíticas, sendo que o semiconductor de Ti/TiO_2 apresentou maior rendimento para a produção de H_2 a partir da conversão fotoeletrocatalítica de biometano, enquanto que a aplicação do $\text{Ti/TiO}_2/\text{óxido de cobre}$ apresentou maior rendimento produção de metanol, etanol, acetona e metano a partir da redução fotoeletrocatalítica do CO_2 e do biogás. Esses resultados contribuem na busca por opções energéticas mais eficientes, e podem ser utilizados como alternativa para o incremento energético das matrizes biogás/biometano.

Figura 27 – Ilustração esquemática das reações fotoeletrocatalíticas de conversão de biometano, CO_2 e biogás em produtos combustíveis sobre os semicondutores de Ti/TiO_2 e Ti/TiO_2 modificados com óxido de cobre a 25°C e 65°C



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, buscou-se desenvolver e caracterizar materiais nanoestruturados para aplicações no campo da fotoeletrocatalise para produção de energias alternativas através da fotoconversão de biometano em hidrogênio e na redução do CO₂ presente no biogás em produtos combustíveis e de interesse energético.

Na primeira parte do trabalho, sintetizou-se um semicondutor nanoestruturado de Ti/TiO₂ para aplicação na conversão eletrocatalítica, fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de biometano em hidrogênio através de oxidação anódica de uma placa de titânio seguido de calcinação em mufla. A caracterização morfológica do semicondutor demonstrou que, após a síntese houve a formação de nanotubos de TiO₂ na superfície do Ti, com diâmetro interno médio de 90,3 nm. A composição do semicondutor foi confirmada através da análise de espectroscopia de energia dispersiva, sendo que o peso por porcentagem de cada elemento foi de 58,8% de Ti e 41,2% de O₂.

A adsorção do metano na superfície do Ti/TiO₂ foi confirmada através da análise de FTIR e esse resultado é de extrema relevância, uma vez que, após a excitação, os elétrons e lacunas da superfície do semicondutor podem interagir com as moléculas adsorvidas, resultando na sua redução e/ou oxidação. A fotoatividade para as reações fotoeletrocatalítica do semicondutor foi analisada por meio de ensaios de fotocorrente, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados das análises demonstraram que, sob irradiação UV há uma maior separação dos pares e⁻/h⁺ fotogerados, o que comprova a fotoatividade

dos nanotubos de Ti/TiO₂ enquanto catalisador para as reações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas.

Após a caracterização, a atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor de Ti/TiO₂ nanoestruturado foi avaliada através de experimentos de conversão de biometano em hidrogênio através das técnicas de eletrocatalise, fotocatalise e fotoeletrocatalise. Diferentes parâmetros, tais como potencial aplicado entre os eletrodos e a potência da lâmpada, foram utilizados para determinar qual a melhor condição experimental para a conversão de biometano em H₂. Dentre as técnicas utilizadas, a fotoeletrocatalise apresentou o maior rendimento em termos de geração de hidrogênio a partir da conversão de biometano, que foi de $4,42 \pm 0,079$ mmol h⁻¹ de H₂. Este resultado indica que a separação de pares e⁻/h⁺ é mais eficiente sob a ação conjunta da aplicação de luz e potencial pois na fotoeletrocatalise a recombinação das cargas é menor do que na eletrocatalise e na fotocatalise. Além disso, esses resultados indicam a fotoatividade do Ti/TiO₂ nanoestruturado enquanto catalisador para as reações fotoeletrocatalíticas.

Na segunda parte do trabalho, realizou-se a modificação superficial do eletrodo de Ti/TiO₂ por deposição eletroquímica de óxido de cobre, em diferentes temperaturas (25°C e 65°C), e sua aplicação na conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás em produtos de interesse energético. As diferentes temperaturas de deposição de óxido de cobre resultaram na formação de diferentes formas geométricas na superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ e em diferentes atividades fotoeletrocatalíticas, que foram confirmadas através dos ensaios de fotocorrente e cronoamperometria.

A atividade fotoeletrocatalítica dos semicondutores foi avaliada através de ensaios de conversão do CO₂ e do biogás, que resultou na formação de acetona, metanol e metano a partir de CO₂ e acetona, etanol e hidrogênio a partir de biogás, sendo que a produção de acetona foi maior para o semicondutor sintetizado a 65°C, enquanto que a produção de metanol e de etanol foi maior para o semicondutor a 25°C. Esses resultados indicam a maior atividade fotoeletrocatalítica para o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado a 65°C, pois sua utilização levou a formação de produtos que exigem um maior número de elétrons na reação.

Esses resultados são extremamente relevantes, uma vez que contribuem na busca por materiais semicondutores que sejam eficientes, que possuam alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada para aplicações fotoeletrocatalíticas na busca por opções energéticas viáveis, de baixo impacto ambiental e que garantam o fornecimento de energia e podem ser utilizados como alternativa para aumentar a eficiência energética das matrizes biogás/biometano.

REFERÊNCIAS

ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. Hydrogen Production. **Comprehensive Energy Systems**. v. 3, p. 1-40, 2018.

ACAR, Canan; DINCER, Ibrahim. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 835-849, 2019.

AHMADI, K. et al. Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 617-623, 2015.

ALGAYYIM, Sattar J. M. et al. Impact of butanol-acetone mixture as a fuel additive on diesel engine performance and emissions. **Fuel**, v. 227, p. 118-126, 2018.

ALVES, Helton José et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215-5225, 2013.

AMBROSI, Adriano; SOFER, Zdeněk; PUMERA, Martin. 2H → 1T phase transition and hydrogen evolution activity of MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂ strongly depends on the MX₂ composition. **Chemical Communications**, v. 51, p. 8450-8453, 2015.

AMOROSO DA SILVA, Inara. Hidrogênio: Combustível do Futuro. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 685**, DE 29.6.2017 - DOU 30.6.2017, 2017.

ARAI, Takeo et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. **Chemical Communications**, v. 46, p. 6944-6946, 2010.

ARMAROLI, Nicola; BALZANI, Vincenzo. The Hydrogen Issue. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 21-36, 2011.

AYODELE, Bamidele Victor et al. Optimization of hydrogen production by photocatalytic steam methane reforming over lanthanum modified Titanium (IV) oxide using response surface methodology. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed, UFV, 2007.

BAYKARA, Sema Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 10605-10614, 2018.

BELESSI, Vassiliki et al. Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 292-299, 2007.

BENETTI, Daniele et al. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.

BERANEK, Radim; HILDEBRAND, H.; SCHUMKI, Patrik. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, p. 3679–3684, 2003.

BESSEGATO, Guilherme et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, v. 6, p. 415-441, 2015.

BHARATVAJ, J.; PREETHI, V.; KANMANI, S. Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺-TiO₂ photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 3935-3945, 2018.

BRAGA, Lúcia B. et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: a technical, economic and ecological analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 166-173, 2013.

BRITO, Juliana Ferreira de et al. Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH at Cu/Cu₂O Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 5961-5973, 2014.

BRITO, Juliana Ferreira de et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: product distribution and pH effects. **Chemical Engineering Journal**, v.264, p. 302-309, 2015.

BRITO, Juliana Ferreira de et al. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 136-145, 2018.

BRITO, Juliana Ferreira de; HUDARI, Felipe Fantinato; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/

NsCuO electrode in the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 81-88, 2018.

BRITO, Juliana Ferreira de; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 264-271, 2017.

BRUGNERA, Michelle Fernanda et al. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.

CALLEJAS, Juan F. et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Metal Phosphide Catalysts for the Hydrogen-Evolution Reaction. **Chemistry of Materials**, v. 28, p. 6017-6044, 2016.

CARAVACA, A. et al. H₂ production by the photocatalytic reforming of cellulose and raw biomass using Ni, Pd, Pt and Au on titania. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science**, v. 472, p. 1-21, 2016.

CARDOSO, Juliano Carvalho; LIZIER, Thiago Mescoloto; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 96-102, 2010.

CARDOSO, J. C. et al. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 563-573, 2018.

CHATCHAI, Ponchio et al. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1147-1152, 2009.

CHELLAPPA, M. et al. Preparation and evaluation of the cytotoxic nature of TiO₂ nanoparticles by direct contact method. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 31-41, 2015.

CHEN, Ruidian et al. Porous nickel disulfide/reduced graphene oxide nanohybrids with improved electrocatalytic performance for hydrogen evolution. **Catalysis Communications**, v. 85, p. 26-29, 2016a.

CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, Xiaobo et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 6503-6570, 2010.

CHEN, Xuxin et al. Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. **Nature Communications**, v. 7, p. 12273, 2016b.

CHENG, Jun et al. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt-Modified Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO₂ Nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48 p. 7076–7084, 2014.

CHHETRI, Manjeet; SULTAN, Salman; RAO, C. N. R. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction activity comparable to platinum exhibited by the Ni/Ni(OH)₂/graphite electrode. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, p. 8986-8990, 2017.

CHILDS, Lorette Pruden; OLLIS David. Is photocatalysis catalytic? **Journal of Catalysis**, v. 66, p. 383-390, 1980.

CHIN, Ya-Huei; RESASCO, Daniel E. Catalytic Oxidation of Methane on Supported Palladium Under Lean Conditions: Kinetics, Structure and Properties. **Catalysis**, v. 14, p. 1-39, 1999.

CHISHOLM, Greig; CRONIN, Leroy. Hydrogen From Water Electrolysis. **Storing Energy**, p. 315-343, 2016.

CHONG, Meng Nan et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, V. 44, P. 2997-3027, 2010.

CHRISTOFORIDIS, Konstantinos C.; FORNASIERO, Paolo. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem Reviews**, v. 9, p. 1523-1544, 2017.

CHYNOWETH, David P; OWENS, John M; LEGRAND, Robert. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. **Renewable Energy**, v. 22, p. 1-8, 2001.

COOPER, Jason K. et al. Effects of Hydrogen Treatment and Air Annealing on Ultrafast Charge Carrier Dynamics in ZnO Nanowires Under in Situ Photoelectrochemical Conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 33, p. 17360-17368, 2012.

CRUZ, Pedro L. et al. Exergy analysis of hydrogen production via biogas dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 11688-11695, 2018.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.238, p. 41-52, 2012.

DAHL, Michael; LIU, Yiding; YIN, Yadong. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9853–9889, 2014.

DAI, Xiaoping et al. Molybdenum Polysulfide Anchored on Porous Zr-Metal Organic Framework To Enhance the Performance of Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 12539-12548, 2016.

DE ANGELIS, Filippo et al. Theoretical Studies on Anatase and Less Common TiO₂ Phases: Bulk, Surfaces, and Nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9708–9753, 2014.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 1-18, 2007.

DEMIREL, Yaşar. Biofuels. **Comprehensive Energy Systems**, v. 1, p. 875-908, 2018.

DIMITRIOU, Pavlos; TSUJIMURA, Taku. A review of hydrogen as a compression ignition engine fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 24470-24486, 2017.

DINCER, Ibrahim. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1954-1971, 2012.

DINCER, Ibrahim et al. **Global warming: engineering solutions**, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

DING, Qi et al. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS₂ and Related Compounds. **Chem**, v.1, p. 699-726, 2016.

DONG, Wenhao et al. Facile synthesis of CdS@TiO₂ core-shell nanorods with controllable shell thickness and enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 279-286, 2015.

EFTEKHARI, Ali. Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. **Applied materials today**, v. 8, p. 1-17, 2017a.

EFTEKHARI, Ali. The rise of lithium–selenium batteries. **Sustainable Energy Fuels**, v. 1, p. 15-29, 2017b.

EIA - U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2016: With Projections to 2040**. DOE/EIA-0484, Washington DC, 2016. Disponível em <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf)> Acesso em: 30 mai. 2019.

ELFASAKHANY, Ashraf. Performance and emissions analysis on using acetone–gasoline fuel blends in spark-ignition engine. **Engineering Science and Technology**, v. 19, p. 1224-1232, 2016.

FABER, Matthew S.; JIN, Song. Earth-abundant inorganic electrocatalysts and their nanostructures for energy conversion applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 3519-3542, 2014.

FAJRINA, Nur; TAHIR, Muhammad. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 540-577, 2019.

FOX, Marye Anne.; DULAY, Maria T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FREITAS, R.G.; SANTANNA, M.A.; PEREIRA, E.C. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays in Ionic Liquid for Water Splitting. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 404-411, 2014.

FU, Yu; MO, Anchun. A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, p. 187-208, 2018.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GHADIMKHANI, Ghazaleh et al. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays. **Chemical Communications**, v. 49, p. 1297-1299, 2013.

GANCI, Fabrizio et al. Nanostructured electrodes for hydrogen production in alkaline electrolyzer. **Renewable Energy**, v. 123, p. 117-124, 2018.

GAO, Guoping; SUN, Qiao; DU, Aijun. Activating Catalytic Inert Basal Plane of Molybdenum Disulfide to Optimize Hydrogen Evolution Activity via Defect Doping and Strain Engineering. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 30, p. 16761-16766, 2016.

GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas. **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 1255-1265, 2007.

GHOLAMVAND, Zahra et al. Comparison of liquid exfoliated transition metal dichalcogenides reveals MoSe₂ to be the most effective hydrogen evolution catalyst. **Nanoscale**, v. 8, p. 5737-5749, 2016.

GOEPPERT, A. et al. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7995-8048, 2014.

GOLDEN, Teresa D. et al. Electrochemical Deposition of Copper (I) Oxide Films. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 2499-2504, 1996.

GONDAL, M. A. et al. Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO₃, TiO₂ and NiO catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 392, p. 372-377, 2004.

GONG, Qiufang et al. Ultrathin MoS₂(1-x)Se_{2x} Alloy Nanoflakes For Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 2213-2219, 2015.

GONZALEZ, Ernesto R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p.262-266, 2000.

GUARALDO, T. T. et al. Hydrogen production and simultaneous photoelectrocatalytic pollutant oxidation using a TiO₂/WO₃ nanostructured photoanode under visible light irradiation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 188-196, 2016.

GUARALDO, Thaís Tasso; BRITO, Juliana Ferreira de; WOOD, David; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. A New Si/TiO₂/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO₂ Conversion, **Electrochimica Acta**, v. 185, p. 117-124, 2015.

GUARALDO, Thaís Tasso; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Photoelectrochemical Hydrogen Generation and Concomitant Organic Dye Oxidation under TiO₂ Nanotube. **ECS Transactions (Online)**, v. 50, p. 63-70, 2013.

GUO, Jinxue et al. Oxygen-incorporated MoS₂ ultrathin nanosheets grown on graphene for efficient electrochemical hydrogen evolution. **Journal of Power Sources**, v. 291, p. 195-200, 2015.

HAM, Dong Jin; LEE, Jae Sung. Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells. **Energies**, v. 2, n. 4, p. 873-899, 2009.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, Agileo et al. Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using Cds nanofiber. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 139-143, 2014.

HOFFMANN, Michael R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HORI, Tetsuya et al. Electrolysis of humidified methane to hydrogen and carbon dioxide at low temperatures and voltages. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 2454-2460, 2019.

HU, Chengyi et al. In Situ Electrochemical Production of Ultrathin Nickel Nanosheets for Hydrogen Evolution Electrocatalysis. **Chem**, v. 3, p. 122-133, 2017.

HUERTA-FLORES, A. M. et al. SrZrO₃ powders: alternative synthesis, characterization, and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting. **Fuel**, v. 158, p. 66-71, 2015.

HUNG, Yu-Han; SU, Ching-Yuan. Highly efficient electrocatalytic hydrogen production via MoS_x/3D-graphene as hybrid electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 22091-22099, 2017.

ICHIKAWA, Shinichi. Photoelectrocatalytic production of hydrogen from natural seawater under sunlight. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 675-678, 1997.

IPCC - **Climate Change 2014**: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, p. 1-141, 2014.

IEA - International Energy Agency. **Technology Roadmap: Hydrogen and Fuel Cells**. 2015. Disponível em <[http://ieahydrogen.org/pdfs/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells-\(1\).aspx](http://ieahydrogen.org/pdfs/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells-(1).aspx)> Acesso em: 20 mar. 2019.

IEA - International Energy Agency. **World Energy Outlook 2018: The gold standard of energy analysis**. Disponível em <<https://www.iea.org/weo2018/>> Acesso em: 28 fev. 2019.

IN, Su-II; VAUGHN II, Dimitri D.; SCHAAK, Raymond E. Hybrid CuO-TiO₂-xN-x Hollow Nanotubes for Photocatalytic Conversion of CO₂ into Methane under Solar Irradiation. **Angewandte Chemie**, v. 124, p. 3981–3984, 2012.

JANCZAREK, Marcin; KOWALSKA, Ewa. On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. **Catalysts**, v. 7, p. 317-343, 2017.

Jl, Lvlv et al. Nickel-Based (Photo)Electrocatalysts for Hydrogen Production. **Advanced Materials**, v. 30, p. 1705653-1705660, 2018.

JIANG, Hongliang et al. Ternary interfacial superstructure enabling extraordinary hydrogen evolution electrocatalysis. **Materials Today**, v. 21, p. 602-610, 2018.

JIANG, Nan et al. Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles, **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 1077-1084, 2016.

JIN, Zhao; LIU, Chang; QI, Kun; CUI, Xiaoqiang. Photo-reduced Cu/CuO nanoclusters on TiO₂ nanotube arrays as highly efficient and reusable catalyst. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1-9, 2017.

JOHAN, Mohd Rafie et al. Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 6094-6104, 2011.

Kåberger, Tomas. Progress of renewable electricity replacing fossil fuels Global Energy Interconnection. **Global Energy Interconnection**, v. 1, p. 48-52, 2018.

KALAMARAS, Christos M.; EFSTATHIOU, Angelos M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. **Conference Papers in Energy**, p. 1-9, 2013.

KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ in LiOH/methanol at metal-modified p-InP electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 139-145, 2006.

KAPILASHRAMI, Mukes et al. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂Nanomaterials for Renewable Energy Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9662–9707, 2014.

KATO, Shin-ichi; MASUO, Fujio. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralina. **Kogyo Kagaku Zasshi**, v. 67, p. 42–50, 1964.

KAY, Andreas; CESAR, Ilkay; GRÄTZEL, Michael. New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ Films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 49, p. 15714-15721, 2006.

KIM, Hye Rim et al. Heterojunction p-n-p Cu₂O/S-TiO₂/CuO: Heterojunction p-n-p Cu₂O/S-TiO₂/CuO: Synthesis and application to photocatalytic conversion of CO₂ to methane. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 20, p. 91-96, 2017.

KOCA, Atif; OZKAYA, Ali Riza; AKYUZ, Duygu. Electrocatalytic Hydrogen Production. **ECS Meeting Abstracts**, 2016.

KOČÍ, Kamila et al. Photocatalytic hydrogen production from methanol over Nd/TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, In Press, 2018.

KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, p. 442-454, 2019.

KUTTIYEL, Kurian A. et al. Core–shell, hollow-structured iridium–nickel nitride nanoparticles for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 591-594, 2014.

LEE, Gang-Juan et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation. **Renewable Energy**, v. 89, p. 18-26, 2016.

LEI, Zhouyue; XU, Shengjie; WU, Peiyi. Ultra-thin and porous MoSe₂ nanosheets: facile preparation and enhanced electrocatalytic activity towards the hydrogen evolution reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 70-74, 2016.

LEÓN, Andrea et al. FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. **Applied Sciences**, v. 7, p. 49-58, 2017.

LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface. **Science**, v. 181, p. 547-549, 1973.

LI, Chen et al. Photocatalytic Oxidation of Propylene on Pd-Loaded Anatase TiO₂ Nanotubes Under Visible Light Irradiation. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, p. 271-278, 2016.

LI, Feng et al. MoS₂ quantum dot decorated RGO: a designed electrocatalyst with high active site density for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 21772-21778, 2015.

LIANOS, Panagiotis. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235-254, 2017.

LIN, Liangxu et al. Sulfur-Depleted Monolayered Molybdenum Disulfide Nanocrystals for Superelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. **ACS Nano**, v. 10, n. 9, p. 8929-8937, 2016.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES, John T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735–758, 1995.

LITTER, M.; DOMÈNECH, X.; MANSILLA, H. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**; Blesa, M. A., eds.; CIEMAT: Madrid, 2004, cap. 6.

LIU, Gang et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9559-9612, 2014.

LIU, Lianjun; LI, Ying. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, p. 453–469, 2014.

LIU, Zhongqing et al. Coupling thermoelectricity and electrocatalysis for hydrogen production via PbTe-PbS/TiO₂ heterojunction. **Journal of Power Sources**, v. 342, p. 452-459, 2017.

LONG; CAI; KISCH, Horst. Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 2, p. 548-554, 2008.

LORA, Electo E. S.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**, v. 1, Rio de Janeiro: Interciência, 2012a.

LORA, Electo E. S.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**, v. 2, Rio de Janeiro: Interciência, 2012b.

LU, Xihong et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7581-7593, 2014.

ŁUKAJTIS, Rafał et al. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 665-694, 2018.

LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4043, 2014.

MA, Ming et al. Ultrahigh Electrocatalytic Conversion of Methane at Room Temperature. **Advanced Science (Weinh)**, v. 4, p. 1700379- 1700387, 2017.

MACHÍN, Abniel et al. Hydrogen production via water splitting using different Au@ZnO catalysts under UV-vis irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 385-394, 2018.

MANSILLA, Christine et al. Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives. In: Hydrogen Supply Chain. **Design, Deployment and Operation**. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2018, cap. 7, p. 271-292.

MARCOBERARDINO, Gioele Di et al. Potentiality of a biogas membrane reformer for decentralized hydrogen production. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 129, p. 131-141, 2018.

MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide; photoadsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1007-1016, 1965.

MELO, Marcos de Oliveira; SILVA, Luciana Almeida. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1399-1406, 2011.

MILLS, Andrew; DAVIES, Richard H.; WORSLEY, David. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, p. 417-425, 1993.

MILLS, Andrew; HUNTE, Stephen Le. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 1-35, 1997.

MOR, Gopal K. et al. Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays. **Nano Letters**, v. 5, p. 191-195, 2005.

MOROZAN, Adina et al. Synergy between molybdenum nitride and gold leading to platinum-like activity for hydrogen evolution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 4047-4053, 2015.

MOSTAFAEIPOUR, Ali et al. Evaluating the wind energy potential for hydrogen production: A case study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 6200-6210, 2016.

NAVARRO, R. M. et al. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 35-54, 2009.

NETO, José O. Marques et al. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2301-2312, 2017.

NI, Meng et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401-425, 2007.

NICK, Serpone. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, p. 367-379, 1995.

NG, Yun Hau et al. Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 17, p. 2607-2612.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OHKUBO, Takashi; HIDEHIMA, Yoshiaki; SHUDO, Yukoh. Estimation of hydrogen output from a full-scale plant for production of hydrogen from biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 13021-13027, 2010.

OJANI, Reza; RAOOF, Jahan-Bakhsh; ZAREI, Ebrahim. Electrochemical monitoring of photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using TiO₂ thin film modified graphite electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 2143-2149, 2012.

OKOLIE, C. et al. Conversion of Methane into Methanol and Ethanol over Nickel Oxide on Ceria-Zirconia Catalysts in a Single Reactor. **Angewandte Chemie**, v. 56, p. 13876-13881, 2017.

ORTIZ, A. López; ZARAGOZA, M.J. Meléndez; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Hydrogen production research in Mexico: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 23363-23379, 2016.

OUMER, A.N.; HASAN, M.M.; BAHETA, Aklilu Tesfamichael; MAMAT, Rizalman; ABDULLAH, A.A. Bio-based liquid fuels as a source of renewable energy: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 82-98, 2018.

PAREEK, V. et al. Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. **Journal of Chemical Engineering**, v. 3, p. 171-201, 2008.

PASSALACQUA, R.; PERATHONER, S.; CENTI, G. Semiconductor, molecular and hybrid systems for photoelectrochemical solar fuel production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 219-240, 2017.

PASTRIÁN, Fabián A. C. et al. Why Could the Nature of Surface Facets Lead to Differences in the Activity and Stability of Cu₂O-Based Electrocatalytic Sensors? **ACS Catalysis**, v. 8, p. 6265-6272, 2018.

PENG, Yen-Ping et al. Concurrent photoelectrochemical reduction of CO₂ and oxidation of methyl orange using nitrogen-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 414-423, 2012.

PÉREZ-LARIOS, Alejandro; GÓMEZ, Ricardo. Hydrogen production using mixed oxides: TiO₂-M (CoO and WO₃). **AVANCES Investigación en Ingeniería**, v. 10, n. 2, p. 27-34, 2013.

PERINI, João Angelo Lima et al. Ag/polydopamine-modified Ti/TiO₂ nanotube arrays: A platform for enhanced CO₂ photoelectroreduction to methanol. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 596-605, 2019.

PICKETT, John et al. Sustainable biofuels: prospects and challenges. **The Royal Society**, 2008.

PRAVEEN, P. et al. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 622-629, 2014.

PUGA, Alberto V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1-66, 2016.

PUSKELOVA, Jarmila et al. Hydrogen production by photocatalytic ethanol reforming using Eu- and S-doped anatase. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 665-669, 2014.

QI, Liujiang et al. Mechanistic Understanding of CO₂ Electroreduction on Cu₂O. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 5472, 2018.

QIN, Shiyue et al. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, p. 257-261, 2011.

RAJESHWAR, Krishnan et al. Tailoring Copper Oxide Semiconductor Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. **ChemPhysChem**, v. 14, p. 2251-2259, 2013.

RANAWEERA, C. K. et al. Highly stable hollow bifunctional cobalt sulfides for flexible supercapacitors and hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 9014-9018, 2016.

RAZALI, Mohd Hasmizam; YUSOFF, Mahani. Highly efficient CuO loaded TiO₂ nanotube photocatalyst for CO₂ photoconversion. **Materials Letters**, v. 221, p. 168-171, 2018.

RAZZAK, Shaikh A.; HOSSAIN, Mohammad M.; LUCKY, Rahima A.; BASSI, Amarjeet S.; LASA, Hugo de. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 622-653, 2013.

REN21 - Renewable Energy Policy Network for the 21st Century: **RENEWABLES 2018 - Global Status Report**. Disponível em: <http://www.ren21.net/gsr-2018/chapters/chapter_01/chapter_01/> Acesso em: 15 jun. 2018.

RENUKA, N. K.; NIKHILA M.P. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Titania nanotube. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, p. 85-90, 2016.

RIPKEN, Renée Maria et al. Photocatalytic reforming of biomass for hydrogen production. **AIChE Annual Meeting**, 2017.

RIS, Trygve et al. Hydrogen production and storage: R&D priorities and gaps. **International Energy Agency – IEA PUBLICATIONS**, França, p. 3-33, 2006.

ROYA, Bruno et al. BIOGÁS – UMA ENERGIA LIMPA. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v. 13, p. 142-149, 2011.

RUIZ-GÓMEZ, Miguel A. et al. Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12554-12561, 2013.

SAHA, Arjun; RAGHAVACHARI, Krishnan. Hydrogen evolution from water through metal sulfide reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 139, p. 204301, 2013.

SANTOS, Thais Cristina Lemes dos; KHAN, Sherdil; MALFATTI, Célia de Fraga. Efeito de potencial de anodização na propriedade fotoeletroquímica de nanotubos de TiO_2 . 71º Congresso Anual da ABM, 2016.

SCARLAT, Nicolae; DALLEMAND, Jean-François; FAHL, Fernando. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v. 129, p. 457-472, 2018.

SLAMET, H.W et al. Photocatalytic reduction of CO_2 on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 313-319, 2005.

SLAMET, H.W. et al. Effect of copper species in a photocatalytic synthesis of methanol from carbon dioxide over copper-doped titania catalysts. **World Applied Sciences Journal**, v. 6, p. 112-122, 2009.

SCHNEIDER, Jenny; KANDIEL, Tarek A.; BAHNEMANN, Detlef W. Solar photocatalytic hydrogen production: current status and future challenges. **Materials and processes for solar fuel production**, v. 174, p. 41-74, 2014.

SCHNEIDER, Jenny et al. Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SHEN, Shaohua et al. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. **Progress in Materials Science**, v. 98, p. 299-385, 2018.

SHERIF, S.A. et al. **Handbook of Hydrogen Energy**. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2014.

SHI, Jian et al. Interface Engineering by Piezoelectric Potential in ZnO -Based Photoelectrochemical Anode. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5587-5593, 2011.

SHI, Jinle et al. Tungsten nitride nanorods array grown on carbon cloth as an efficient hydrogen evolution cathode at all pH values. **Electrochimica Acta**, v. 154, p. 345-351, 2015.

SHIMURA, Katsuya et al. Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Sodium Tantalate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 83493-3503, 2010.

SILVA, Cláudia G. et al. Photocatalytic production of hydrogen from methanol and saccharides using carbon nanotube-TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 82-90, 2015.

SILVA, Shirleu Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.

SPINNER, Neil S.; VEGA, Jose A.; MUSTAIN, William E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 19-28, 2012.

SIVULA, Kevin; FORMAL, Florian Le; GRÄTZEL, Michael. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, p. 432-449, 2011.

STÜLP, Simone et al. An Artificial Photosynthesis System Based on Ti/TiO₂ Coated with Cu(II) Aspirinate Complex for CO₂ Reduction to Methanol. **Electrocatalysis**, v. 8, p. 279–287, 2017.

SUI, Y. et al. Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 1, p. 99-108, 2010.

SUN, Yan; WANG, Guixin; YAN, Kangping. TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15502-15508, 2011.

SUN, Yan et al. Influence of water content on the formation of TiO₂ nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, p. 514-520, 2017.

SURRIYA, O.; SALEEM, Syeda Sarah; WAQAR, K.; KAZI, A. Gul; ÖZTÜRK, M. Bio-fuels: A Blessing in Disguise. **Phytoremediation for Green Energy**, p. 11-54, 2015.

SWART, Jacobus W. **Semicondutores - Fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

TOLMASQUIM, Mauricio T.; GUERREIRO, Amilcar; GORINI, Ricardo. Matriz energética brasileira: uma perspectiva. **Novos estudos CEBRAP**, n.79, p. 47-49, 2007.

TSITA, Katerina G. et al. Next generation biofuels derived from thermal and chemical conversion of the Greek transport sector. **Thermal Science and Engineering Progress**, 100387, 2019.

TSUCHIYA, Hiroaki et al. Characterization of electronic properties of TiO₂ nanotube films. **Corrosion Science**, v. 49, p. 203-210, 2007.

TUNA, Celso Eduardo et al. Biogas steam reformer for hydrogen production: Evaluation of the reformer prototype and catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 2108-2120, 2018.

ULLAH, Nehar; ALI, Irshad; JANSEN, Maëlle; OMANOVIC, Sasha. Electrochemical reduction of CO₂ in an aqueous electrolyte employing an iridium/ruthenium-oxide electrode. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 55-62, 2015.

USE – Uso Sustentável da Energia: **Manual de Economia de Energia**. PUCRS, FENG, GEE, PU; coord. PROAF. Porto Alegre: PUCRS, 2010. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/biblioteca/manualuse.pdf>> Acesso em: 13 jun. 2018.

UYAR, Tanay Sıdkı; BEŞİKCI, Doğançan. Integration of hydrogen energy systems into renewable energy systems for better design of 100% renewable energy communities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2453-2456, 2017.

VALENTIM, Ana Claudia S.; TAVARES, Maria Inês Bruno; da SILVA, Emerson Oliveira. Efeito da adição de TiO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 255-259, 2014.

VITA, A.; ITALIANO, C.; PINO, L. Distributed H₂ production from bioalcohols and biomethane in conventional steam reforming units. **Prospects for Biofuels and Biohydrogen**, p. 279-320, 2017.

WANG, Gongming et al. A mechanistic study into the catalytic effect of Ni(OH)₂ on hematite for photoelectrochemical water oxidation. **Nanoscale**, v. 5, p. 4129-4133, 2013b.

WANG, Gongming et al. Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6180-6187, 2012.

WANG, H.; LEWIS, J. P. Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 421-434, 2006.

WANG, Haotian et al. MoSe₂ and WSe₂ Nanofilms with Vertically Aligned Molecular Layers on Curved and Rough Surfaces. **Nano Letters**, v. 13, p. 3426 - 3433, 2013a.

WANG P.; ZHANG D.; QIU R. Extreme wettability due to dendritic copper nanostructure via electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8438-8442, 2011.

WANG, Ping et al. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 452-459, 2013c.

WANG, Wen-Yu; YANG, Ming-Lun; KU, Young. Photoelectrocatalytic decomposition of dye in aqueous solution using Nafion as an electrolyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 273-280, 2010.

WANG, Wenchao et al. Photoelectrocatalytic hydrogen generation and simultaneous degradation of organic pollutant via CdSe/TiO₂ nanotube arrays. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 490-497, 2016.

WANG, Xinqiang et al. Graphene-like WSe₂ nanosheets for efficient and stable hydrogen evolution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 698-704, 2017a.

WANG, Xudong et al. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9346-9384, 2014.

WANG, Yajun et al. Promoted Photoelectrocatalytic Hydrogen Production Performance of TiO₂ Nanowire Arrays by Al₂O₃ Surface Passivation Layer. **Current Catalysis**, v. 6, p. 50-56, 2017b.

WU, Zhi et al. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen production activity of SrTiO₃-TiO₂ hetero-nanoparticle modified TiO₂ nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9704-9712, 2015.

XIAO, Xinxin et al. Hydrogen evolution at nanoporous gold/tungsten sulfide composite film and its optimization. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 393-398, 2015.

XIE, Shunji; LIN, Shengqi; ZHANG, Qinghong; TIAN, Zhongqun; WANG, Ye. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, p. 1629-1936, 2018.

XU, Guangqing et al. Photoelectrochemical Performances and Potential Applications of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Ag and Pt Nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 194-202, 2014.

YANG, Linjing et al. Hierarchical spheres constructed by defect-rich MoS₂/carbon nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. **Nano Energy**, v. 22, p. 490-498, 2016a.

YANG, Xunyu et al. Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, v. 9, n. 6, p. 2331-2336, 2009.

YANG, Yuhui et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ into formic acid using WO_{3-x}/TiO₂ film as novel photoanode. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 26, p. 2390-2396, 2016b.

YE, Meidan et al. High-Efficiency Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation Enabled by Palladium Quantum Dots-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 15720–15723, 2012.

YILDIZ, İlhami. Fossil Fuels. **Comprehensive Energy Systems**, v. 1, p. 521-567, 2018.

YOU, Bo; HAN, Guanqun; SUN, Yujie. Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution integrated with organic oxidation. **Chemical Communications**, v. 54, p. 5943-5955, 2018.

YU, Jiangdong et al. Efficient visible light-induced photoelectrocatalytic hydrogen production using CdS sensitized TiO₂ nanorods on TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 22218-22226, 2015.

YU, Linhui; SHAO, Yu; LI, Danzhen. Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 216-223, 2017.

YU, Xiang et al. Selective photocatalytic conversion of methane into carbon monoxide over zinc-heteropolyacid-titania nanocomposites. **Nature Communications**, v. 10, p. 1-10, 2019.

YUAN, Jiongliang; YANG, Liu; HAO, Cunjiang. Photoelectrochemical Reduction of CO₂ to Alcohols at CuO/CuFeO₂ Thin Film Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, p. 8569 – 8578, 2019.

YUAN, Xueya et al. Fabrication of ternary polyaniline-graphene oxide-TiO₂ hybrid films with enhanced activity for photoelectrocatalytic hydrogen production. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 358-367, 2018.

YUAN, Yong-Jun et al. A copper (I) dye-sensitised TiO₂-based system for efficient light harvesting and photoconversion of CO₂ into hydrocarbon fuel. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 9594-9597, 2012.

YULIATI, Leny; YOSHIDA, Hisao. Photocatalytic conversion of methane. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 1592-1602, 2008.

ZAINAL, Zulkarnain et al. Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p. 197–203, 2005.

ZHANG, Jian et al. Efficient hydrogen production on MoNi₄ electrocatalysts with fast water dissociation kinetics. **Nature Communications**, v. 8, p. 15437-15445, 2017.

ZHANG, Jian et al. Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 2789-2793, 2016.

ZHANG, JUN et al. Fabrication of NiS modified CdS nanorod p–n junction photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 12088-12094, 2013.

ZHANG, Xianghui et al. Three-dimensional WO₃ nanostructures on carbon paper: photoelectrochemical property and visible light driven photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 47, p. 5804-5806, 2011.

ZHANG, Xingwang et al. Amorphous MoS_xCl_y electrocatalyst supported by vertical graphene for efficient electrochemical and photoelectrochemical hydrogen generation. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 862-868, 2015.

ZHAO, Xiaoyu et al. Influence of Anodic Oxidation Parameters of TiO₂ Nanotube Arrays on Morphology and Photocatalytic Performance. **Journal of Nanomaterials**, v. 104193, 2015.

ZHAO, Yunxia et al. CuO-decorated dual-phase TiO₂ microspheres with enhanced activity for photocatalytic CO₂ reduction in liquid–solid regime. **Chemical Physics Letters**, v. 725, p. 66-74, 2019.

ZHOU, Weijia et al. MoO₂ nanobelts@nitrogen self-doped MoS₂ nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 11358-11364, 2014.

ZHONG, Diane K. et al. Solar Water Oxidation by Composite Catalyst/ α -Fe₂O₃ Photoanodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6086-6087, 2009.

ZHU, Chen et al. Color-tunable electroluminescence from Eu-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructured devices: engineering of energy transfer. **Optics Express**, v. 23, n. 3, p. 2819-2826, 2015.

ZUO, Zhi-Jun; PENG, Fen; HUANG, Wei. Efficient Synthesis of Ethanol from CH₄ and Syngas on a Cu-Co/TiO₂ Catalyst Using a Stepwise Reactor. **Scientific Reports**, v. 6, p. 34670, 2016.